

B5

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 8 月 1 日 (01.08.2002)

PCT

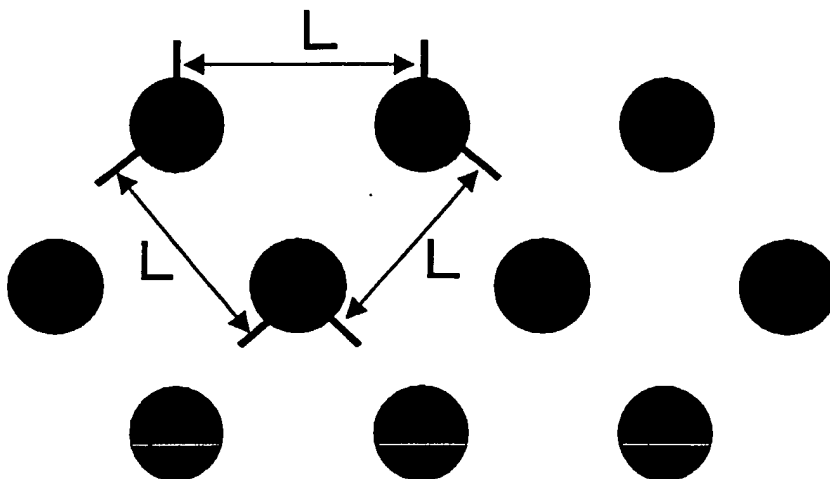
(10) 国際公開番号  
WO 02/059996 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 8/02, 8/10 市草津 2 丁目 5 番 1 2 号-7 0 5 Shiga (JP). 河野俊司 (KONO,Shunji) [JP/JP]; 〒520-0842 滋賀県大津市 園山 2 丁目 1 0 番 B 1-2 5 Shiga (JP). 與倉三好 (YOKURA,Miyoshi) [JP/JP]; 〒520-0844 滋賀県大津市 国分 2 丁目 3 番 8 号 Shiga (JP). 植手 貴夫 (UETE,Takao) [JP/JP]; 〒520-0842 滋賀県大津市 園山 2 丁目 1 0 番 A 5-3 3 Shiga (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/00475
- (22) 国際出願日: 2002 年 1 月 23 日 (23.01.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-18239 2001 年 1 月 26 日 (26.01.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 希代 聖幸 (KIDAI,Masayuki) [JP/JP]; 〒525-0034 滋賀県草津
- (74) 代理人: 佐藤 謙二 (SATO,Kenji); 〒520-8558 滋賀県大津市 園山 1 丁目 1 番 1 号 株式会社東レアイ・ピー・イー 滋賀支所 Shiga (JP).
- (81) 指定国 (国内): CA, CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: POLYMER ELECTROLYTE FILM AND METHOD FOR PREPARATION OF THE SAME, AND SOLID POLYMER TYPE FUEL CELL USING THE SAME

(54) 発明の名称: 高分子電解質膜およびその製造方法ならびにそれを用いた固体高分子型燃料電池



(57) Abstract: A polymer electrolyte film which comprises a polymer film having a plurality of through-holes provided in the thickness direction and a proton conductor filling the through-holes, characterized in that a relative standard deviation ( $L_{var}/L_{ave}$ ), wherein  $L_{ave}$  represents an average value of the spaces (L) between the centers of adjacent through-holes and  $L_{var}$  represents the standard deviation of the spaces, takes a value of 0.3 or less; and a method for preparing the polymer electrolyte film which comprises forming the plurality of through-holes in the thickness direction by the use of the photolithography and then filling the resulting through-holes with the proton conductor. The polymer electrolyte film allows the further improvement in the miniturization, performance capability and productivity of a polymer solid electrolyte film, and also, when used in a direct methanol fuel cell (DMFC) using methanol as a fuel, allows the suppression of the permeation of methanol, which leads to the improvement of the performance capabilities of the cell.

[続葉有]



WO 02/059996 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明の高分子電解質膜は、厚み方向に複数個の貫通孔が設けられている高分子フィルムの該貫通孔に、プロトン伝導体を充填した高分子電解質膜において、隣り合った貫通孔の中心間隔  $L$  の平均値を  $L_{Ave}$  とその標準偏差を  $L_{Var}$  として、相対標準偏差 ( $L_{Var}/L_{Ave}$ ) が 0.3 以下であることを特徴とする。

また、本発明の高分子固体電解質膜は、高分子フィルムに、フォトリソグラフィ法で厚み方向に複数個の孔を設け、次いで該貫通孔にプロトン導電体を充填することにより製造することができる。

本発明はかかる構成によって、高分子固体電解質膜の小型化および性能向上と生産性向上を図り、かつメタノールを燃料とするダイレクトメタノール燃料電池 (DMFC) におけるメタノール透過を抑制し電池性能向上を図ることができる。

## 明 細 書

高分子電解質膜およびその製造方法ならびに  
それを用いた固体高分子型燃料電池

5

## 技術分野

本発明は、高分子電解質膜およびその製造方法ならびにそれを用いた固体高分子型燃料電池に関する。

10 燃料電池は、低排出物、高エネルギー効率で環境への負担の低い発電装置である。このため、近年の地球環境保護への高まりの中で再び脚光を浴びている。従来の大規模発電施設に比べ比較的小規模の分散型発電施設、自動車や船舶など移動体の発電装置として、将来的にも期待されている発電装置である。また、小型移動機器、携帯機器の電源としても注目されており、ニッケル水素電池やリチウムイオン電池などの二次電池に替わり、携帯電話やパソコンなどへの搭載が期待  
15 されている。

## 従来の技術

燃料電池には、用いられる電解質の種類により、固体高分子型、リン酸型、固体酸化物型、熔融炭酸塩型、アルカリ型などの種類がある。なかでも固体高分子  
20 型燃料電池は、他の燃料電池に比べて、運転温度が低温で起動時間が短く、高出力が得やすい、小型軽量化が見込める、振動に強いなどの特徴を有し移動体や携帯機器の電力供給源に適している。

固体高分子型燃料電池においては、水素ガスを燃料とする従来の固体高分子型燃料電池（PEFC）に加えて、メタノールを直接供給するダイレクトメタノール  
25 型燃料電池（DMFC）も注目されている。DMFCは、従来のPEFCに比べて出力が低いものの、燃料が液体で改質器を用いないために、エネルギー密度が高くなり、一充填あたりの携帯機器の使用時間が長時間になるという利点がある。

燃料電池は、発電を担う反応の起こるアノードとカソードの電極と、アノードとカソード間のイオン伝導体となる電解質膜とが、それぞれの間でセパレータに

よって挟まれたセルをユニットとして構成されている。電極は、ガス拡散の促進と集（給）電を行う電極基材（集電体とも云う）と、実際に電気化学反応場となる電極触媒層とから構成されている。たとえば固体高分子型燃料電池のアノード電極では、水素ガスなどの燃料がアノード電極触媒表面で反応してプロトンと電子を生じ、電子は電極基材に伝導し、プロトンは高分子電解質膜へと伝導する。このため、アノード電極には、ガスの拡散性、電子伝導性、イオン伝導性が良好なことが要求される。一方、カソード電極では、酸素や空気などの酸化ガスがカソード電極触媒層表面で、高分子電解質膜から伝導してきたプロトンと、電極基材から伝導してきた電子とが反応して水を生成する。このため、ガス拡散性、電子伝導性、イオン伝導性ととともに、生成した水を効率よく排出することも必要となる。

また、固体高分子型燃料電池の中でも、メタノールなどの有機溶媒を燃料とする DMFC においては水素ガスを燃料とする従来の PEFC とはやや異なる。DMFC においては、アノード電極ではメタノール水溶液などの燃料がアノード電極触媒表面で反応してプロトン、電子、二酸化炭素を生じ、電子は電極基材に伝導、プロトンは高分子固体電解質膜に伝導、二酸化炭素は電極基材を通過して系外へ放出される。このため、従来の PEFC のアノード電極の要求特性に加えて、メタノール水溶液などの燃料透過性も要求される。一方、カソード電極では、従来の PEFC と同様な反応に加えて、電解質膜を透過したメタノールと酸素あるいは空気などの酸化ガスがカソード電極触媒表面で、二酸化炭素と水を生成する反応も起こる。このため、従来の PEFC よりも生成水が多くなるため、さらに効率よく水を排出することが必要となる。

DMFC においては、前述のように燃料のメタノールが高分子電解質膜を透過するクロスオーバーが起こるため、電池出力およびエネルギー効率が低下するという課題がある。高分子電解質膜のクロスオーバーを防ぐために、アノードに供給するメタノール濃度を低減する方策、従来のパーフルオロ系プロトン交換膜と異なるポリマを用いた新規高分子電解質膜、さらには高分子電解質膜構造を工夫した方策等が挙げられる。高分子電解質膜構造の工夫によるクロスオーバー対策としては、貫通孔にイオン伝導体としてプロトン交換樹脂を充填することでプロト

ン交換体の膨潤を抑えてクロスオーバーを抑制した高分子電解質膜などがあり、公知例としては米国特許明細書第 5,631,099 号、第 5,759,712 号等が挙げられる。

一方、固体高分子型燃料電池を携帯機器に用いる際には、前述の電極構造による高性能化とともに、電池そのものを小型・軽量化することも必要となる。その  
5 ため、従来の高分子電解質膜面に垂直方向に積層するスタック構造の電池形態とは異なり、高分子電解質膜面の平面方向に、一組の対向するセルを配置する構造（side-by-side 構造）の電池形態が提案されている。このような試みとしては、特開平 6-188008 号公報、米国特許明細書第 5,861,221 号、第 5,863,672 号、第 5,925,477 号、第 5,952,118 号、第 6,127,058 号あるいは第 5,759,712 号等に記載  
10 の技術が挙げられる。

#### 発明が解決しようとする課題

また、貫通孔を有する高分子電解質膜においても、貫通孔を開ける際には微細な加工が必要であるが、これまでは十分な方法が見出されていなかった。従来、  
15 貫通孔を有する高分子電解質膜としては、例えば米国特許明細書第 5,631,099 号、第 5,759,712 号に記載されているように、高分子フィルムに粒子線あるいはイオンなどを照射してポリマ鎖を破断し、この弱くなった部分にアルカリ溶液などを用いた化学エッチングで空隙を作成した濾過フィルター用の多孔性フィルムを用いていた。このような方法では、多孔性フィルム作成の生産性が低いために、コスト高となる。さらに、孔径、開孔率、位置などの孔の形態や形状などを自由に  
20 制御することが困難であるという欠点があった。特に孔の位置がランダムであるために、膜を透過するプロトン（電流密度）が不均一となり、触媒反応も不均一となることから、燃料電池性能の低下を引き起こすこととなる。また、開孔率を増すことできないことから、プロトン伝導度の向上も見込めないという課題があった。  
25 った。

また、前述の side-by-side 構造の燃料電池においては、隣接したセルを直列接続して電池電圧を高めることが行われる。この際に、高分子電解質膜の反対側に位置するアノード極とカソード極とが接続されるが、高分子電解質膜を貫通した電子伝導体を介する構造となることが好ましい。このような高分子電解質膜の貫

通電子伝導部は、電池小型化のためには微細な加工が必要であるが、これまで十分な方法が見出されていなかった。

本発明は、上記課題を解決し、高分子電解質膜に対する微細加工が可能で且つ生産性を高めることにより、小型高性能で安価な高分子電解質膜およびそれを用いた固体高分子型燃料電池等を提供することを目的とする。

#### 電極課題を解決するための手段

本発明は、上記課題を解決するため下記の構成を有する。

すなわち、本発明の高分子電解質膜は、厚み方向に複数個の貫通孔が設けられている高分子フィルムの該貫通孔に、プロトン伝導体を充填した高分子電解質膜において、隣り合った貫通孔の中心間隔 $L$ の平均値を $L_{Ave}$ とその標準偏差を $L_{Var}$ として、相対標準偏差 ( $L_{Var}/L_{Ave}$ ) が 0.3 以下であることを特徴とする。

また、本発明の高分子固体電解質膜は、高分子フィルムに、フォトリソグラフィ法で厚み方向に複数個の孔を設け、次いで該貫通孔にプロトン導電体を充填することにより製造することができる。

更に、本発明の固体高分子型燃料電池は、かかる高分子電解質膜を用いて構成されていることを特徴とする。

#### 図面の簡単な説明

図 1: 本発明の高分子電解質膜の斜視図である。

図 2: 本発明の高分子電解質膜における多孔部 1 を拡大した平面図である。

図 3: 本発明の高分子電解質膜に用いられる多孔が整然と配列されている多孔性フィルムの走査型電子顕微鏡写真を用いた斜視図である。

図 4: 従来高分子電解質膜に用いられる多孔性フィルムの走査型電子顕微鏡写真を用いた斜視図である。

図 5: 本発明の side-by-side 構造の分子電解質膜の斜視図である。

図 6: 本発明の高分子電解質膜を用いた side-by-side 構造燃料電池の作成工程の断面図である。

図 7: 本発明の高分子電解質膜における多孔部 1 を拡大した平面図で、孔の中

心間隔が一定である平面図である。

#### 符号の説明

- 1 : 多孔部
- 2 : 非多孔部
- 5 3 : 貫通孔
- 4 : 膜貫通部
- 5 : 膜貫通電子伝導部
- 6 : プロトン伝導部
- 7 : 電極

10

#### 発明の実施の形態

以下、本発明の好ましい実施の形態を説明する。

- 本発明の高分子電解質膜は、厚み方向に複数個の貫通孔が設けられている高分子フィルムの該貫通孔に、プロトン伝導体を充填した高分子電解質膜において、
- 15 隣り合った貫通孔の中心間隔  $L$  の平均値を  $L_{Ave}$  とその標準偏差を  $L_{Var}$  として、  
相対標準偏差 ( $L_{Var} / L_{Ave}$ ) が 0.3 以下であることを特徴とする。さらに、この多孔性フィルムをフォトリソグラフィー法で作成することを特徴とする。

- 本発明では、貫通孔を有する高分子フィルムの貫通孔において、隣り合った貫通孔の中心間隔  $L$  の平均値を  $L_{Ave}$  とその標準偏差を  $L_{Var}$  として、相対標準偏差
- 20 ( $L_{Var} / L_{Ave}$ ) が 0.3 以下であることが必要である。ここで、貫通孔の中心とは孔面積の重心を用いる。具体的には、特定の点を囲み、かつ貫通孔の中心点間を結ぶ、辺の合計が最短の 3 角形の 3 辺の長さのそれぞれを中心間隔  $L$  とする。特定点としては、1 辺が  $500\mu m$  の正方形内に、 $100\mu m$  間隔で縦横に罫線を入れ、その交点 (合計 25 点、すなわち 75 の  $L$  値) を選ぶことができる。さらに正確な
- 25 データが必要なら適宜測定点を増やせばよい。中心間隔  $L$  において、相対標準偏差 ( $L_{Var} / L_{Ave}$ ) が 0.3 以上であると、貫通孔は平面方向に整然と配列されていない状態となる。相対標準偏差 ( $L_{Var} / L_{Ave}$ ) は好ましく 0.1 以下である。隣り合った貫通孔との中心間隔が常に一定の場合、すなわち、千鳥配列の場合、標準偏差  $L_{Var}=0$  となるために相対標準偏差 ( $L_{Var} / L_{Ave}$ ) はゼロとなり、も

つとも好ましい実施態様となる。

貫通孔が平面方向に整然と配列されることにより、①電解質膜面内でのプロトン伝導（電流密度）が均一となり、触媒での電極反応も均一となるために触媒が有効に用いられる、②開孔率を高めてプロトン伝導度が向上する、などの性能向上が可能となる。

5 上が可能となる。

中心間隔 $L$ が異なっている、ある個数ごとの組み合わせが繰り返された規則的な配列でも構わない。

本発明に用いられる多孔性フィルムの具体例として、図1の形状が挙げられる。図1は、本発明の高分子電解質膜の斜視図である。図1の多孔性フィルムは、中央に多数の貫通孔の空いた多孔部1があり、多孔部の周囲は孔の無い非多孔部2を有している。図2に多孔部の拡大図を示す。本発明の高分子電解質膜は、多孔部の貫通孔3が、図2のように平面方向に見た配列ピッチが整然と等間隔に配列されていることが特徴である。かかる貫通孔の内径 $d$ としては、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲が特に好ましい。内径 $d$ が $0.1 \mu\text{m}$ より小さい場合あるいは $100 \mu\text{m}$ よりも大きい場合にはプロトン伝導体の貫通孔への充填が困難となるため好ましくない。また、貫通孔の中心間隔 $L$ としては、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲が特に好ましい。

この中央の多孔部1にプロトン伝導体が充填されて高分子電解質膜としての機能を発現する。なお、貫通孔3にプロトン伝導体が充填されることによって、膨潤が抑制されて燃料のメタノールがアノードからカソードに透過するクロスオーバーを低減することが知られているが、本発明の多孔性フィルムは貫通孔3が整然と配列されているために、電流密度の均一化、開孔率の増大によるプロトン伝導度の向上、クロスオーバー低減効果が向上する。

本発明の高分子電解質膜の実施態様は例示された図1および図2に限定されるものではないが、このような高分子電解質膜に用いられる多孔性フィルムの作成方法としては、例えばフォトリソグラフィー、ニードルパンチング、レーザー照射法の加工方法を適用することにより、整然と配列された多孔フィルムを作成することができる。この中でも、特にフォトリソグラフィー法が加工性の面から好ましい。



従来、多孔性フィルムは、貫通孔を有する濾過用フィルター素材などが用いられてきた。これは高分子フィルムにイオンを照射してポリマ鎖を破断し、アルカリ溶液などを用いて化学エッチング法で貫通孔を開けたもの(トラックエッチ法)である。これに対してフォトリソグラフィー法を用いた貫通孔 3 は、その孔径、形状、貫通孔の間隔、開孔率、貫通孔の位置、多孔化する部分などを任意に設定することができ、電流密度の均一化、クロスオーバーの低減による燃料電池の性能向上を図ることができる。さらに、フォトリソグラフィーは微細加工に優れるため、多孔部 1 と非多孔部 2 との微細な区分けが可能となり、燃料電池の小型化に優れた結果をもたらす。また、従来のトラックエッチ法に比べて生産性向上による低コスト化を達成することができる。

ここで、本発明のフォトリソグラフィー法により作成された多孔性フィルムの走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を図 3 に示し、従来のトラックエッチ法で作成された多孔性フィルムを図 4 に示す。図 3 のフォトリソグラフィー法の多孔性フィルムの貫通孔は、図 4 のトラックエッチ法に比べて整然と等間隔に配列されていることが明瞭である。

本発明に用いられる多孔性フィルムにおける貫通孔の形状としては、特に限定されるものではないが、円、楕円、正方形、長方形、菱形、台形などが好ましい。これらの中でも、プロトン伝導体の充填のしやすさ、膨潤抑制の点から円あるいは楕円が好ましい。貫通孔の大きさや間隔についても特に限定されることなく、プロトン伝導体の充填のしやすさ、電池性能などにに基づき適宜決められるべきである。

本発明に用いられる多孔性高分子フィルムにおける多孔部分の大きさは、用いられる電極触媒層や電極基材の大きさに合わせて決められるべきである。また、高分子フィルムの厚さに関しても、求められる電池性能に基づいて決められるべきであるが、1~100  $\mu\text{m}$  の範囲が好ましく、5~50  $\mu\text{m}$  の範囲が特に好ましい。

本発明に用いられる多孔フィルムの開孔率% (貫通孔の面積の総和/膜面積 $\times 100$ ) は、5~60%が好ましく、10~50%が特に好ましい。開孔率が 5%よりも小さいとプロトン伝導性が低下し、60%よりも大きい場合には膜強度が低下することから、いずれも性能低下を引き起こす。

本発明の多孔性フィルムを作成するフォトリソグラフィー法の具体的内容としては、詳細な方法は特に限定されるものではないが、例えば、感光性ポリマを基板に塗工し、フォトマスクをかけて露光し、現像後にポリマを溶解して貫通孔を形成し、基板から剥がして多孔性高分子フィルムを得る方法が用いられる。感光性ポリマは、ネガ型あるいはポジ型どちらの方式でも構わないが、求められる貫通孔の大きさ、貫通孔の間隔、燃料電池性能等に応じて適宜決められるべきである。基板は、ポリマとの密着性や剥がしやすさを基に決められ、シリコンウエハやアルミ板などが用いられるが、特に限定されるものではない。露光は、縮小露光、等倍露光どちらでも構わないが、作成される電解質の大きさ、貫通孔の大きさ、形状、間隔などによって適宜決められるべきである。現像、溶解、基板からの剥離については、ポリマの性質によって決められるべきである。また、予め基板上に非感光ポリマを塗工し、その上にフォトレジストを塗工、露光、現像、ポリマ溶解による空隙作成を行うことも可能である。

本発明のフォトリソグラフィー法に用いられるポリマとしては、特に限定されるものではなく、アクリル系、シリコーン系、エポキシ系、フェノール系などが用いられるが、フォトリソグラフィーによる加工性、ポリマの耐酸化性、強度等からポリイミドやシリコーンが好ましく用いられる。

ポリイミドを用いたフォトリソグラフィー法による多孔作成の具体的方法としては、前駆体のポリアミド酸溶液を基板に塗工し、約 100℃程度にて溶媒を乾燥除去した後、フォトマスクを用いた露光、現像、アルカリ処理等によるフォトリソ加工を行うことで貫通孔を形成した後、約 300℃以上にてイミド閉環反応を行い、最後に基板から剥がして多孔性ポリイミドフィルムを得る方法が挙げられる。溶媒除去およびイミド閉環反応の温度や時間は、用いられるポリイミドにより適宜決められるべきである。ポリイミドフィルムを基板から剥がす際には酸への浸漬が行われるが、用いられる基板がシリコンウエハではフッ酸、アルミでは塩酸が好ましく用いられる。

本発明に用いられるポリイミドとしては、ネガ型あるいはポジ型の感光性ポリイミド、あるいは非感光性ポリイミド何れでも構わないが、貫通孔の大きさ、形状、間隔、フィルムの厚さ等から感光性ポリイミドが好ましく、ネガ型感光性ポ

リイミドがさらに好ましい。

本発明に用いられる多孔性フィルムは、空隙内にプロトン伝導体を充填することで高分子電解質膜として用いることが可能となる。プロトン伝導体としては、一般的なポリマの側鎖にカチオン交換官能基（アニオン性基）を有するポリマが  
5 好ましい。このようなアニオン性基としては、プロトン伝導性の点からスルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基等が好ましく用いられるが特に限定されるものではない。また、ポリマとしてはポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリテトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルエーテル共重合体（PFA）、ポリテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオ  
10 ロエチレンーエチレン共重合体（ETFE）、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）などの含フッ素樹脂、ポリイミド（PI）、ポリフェニレンスルフィドスルフォン（PPSS）、ポリスルフォン（PSF）、ポリエーテルスルホン（PES）ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリフェニレンオキシド（PPO）、ポリエーテルケトン（PEK）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリベンゾイミダゾール（PBI）、ポリホ  
15 スファゼン、などの耐熱・耐酸化性ポリマを主骨格とするものが好ましいが特に限定されるものではなく、スチレン系ポリマ、（メタ）アクリル酸系ポリマ、エポキシ系ポリマ、フェノール系ポリマなども使用可能である。また、PTFE 主鎖とポリパーフルオロアルキルエーテルスルホン酸の側鎖を有する Nafion などのプロトン交換樹脂も好ましく用いられる。

20 本発明の多孔性フィルムへの充填に用いられるプロトン伝導体としては、上記のアニオン性基含有ポリマに対し、内部貫入高分子網目（IPN）、架橋、ブレンド、グラフト化などの分子鎖を拘束することも好ましい。例えば、アニオン性基含有ポリマと有機シラン等の他の架橋性ポリマによる IPN 化、アニオン性基含有ポリマへの電解重合等による高密度架橋等が例示される。さらに、タングストリン酸、  
25 シリカ、チタニア、ジルコニア、フラーレンなどの無機粒子、あるいは表面修飾した無機粒子などの添加も好ましい。

本発明の高分子電解質膜を作成するために、多孔性フィルムに上記プロトン伝導体を充填する方法は特に限定されるものではない。プロトン伝導性ポリマを溶液として、多孔性フィルムへの塗工あるいは浸漬により空隙内への充填が可能と

なる。また、プロトン伝導体ポリマの前駆体であるモノマを空隙内に充填した後  
に空隙内で重合する、モノマを気化してプラズマ重合を行う、などの方法を行っ  
ても良い。

- また、特にプロトン伝導体の充填しやすさから、表面と裏面の貫通孔の大きさ  
5 が異なっていることも好ましい実施態様である。さらには、同一平面内に異なる  
大きさや形状の貫通孔が混在していても構わない。その程度としては、表と裏と  
での孔径  $d$  の比が  $5 : 1 \sim 1 : 1$  の範囲とすることが好ましい。

- 本発明のもうひとつの実施形態である side-by-side 構造の燃料電池作成にフォ  
トリソグラフィー法を用いる方法について詳述する。Side-by-side 構造とは、単  
10 一の高分子電解質膜面の平面方向に、一組みの対向する電極からなるセルを 2 個  
以上配置する構造を指す。この構造によると、2 個以上配置された隣り合ったセ  
ルのアノードとカソードを高分子電解質膜を貫通する電子伝導体で接続すること  
によりセルが直列に接続されるため、side-by-side 構造の高分子電解質膜断面は  
プロトン伝導部と電子伝導部が交互になった構造となる。このような構造を作成  
15 するには、小型化および生産性の観点から本発明のフォトリソグラフィー法を用  
いるのが好ましい。

- 本発明の side-by-side 構造の一例を図 5 および図 6 に示す。図 5 は、side-by-side  
構造の高分子電解質膜の斜視図であり、図 6 は、その製造工程を含む断面図であ  
る。なお図 5、図 6 においては、2 個のセルを横に配置した例示をしたが、同様  
20 な side-by-side 構造で、2 個以上の複数個を平面方向に配置することも可能であ  
る。以下の説明は簡便のために 2 個のセルで行う。図においてプロトン伝導部は  
多孔部 1 に図示しないプロトン伝導体が充填され、電子伝導部は膜貫通部 4 に電  
子伝導体が充填されている。プロトン伝導部の多孔部 1 と電子伝導部の膜貫通部  
4 以外の部分はプロトンや電子が伝導しない非多孔部 2 であり、緻密な高分子フ  
25 ィルムとなっている。このように複雑かつ微細な構造の高分子フィルム作成には、  
本発明に述べるフォトリソグラフィー法が好適である。フォトリソグラフィー法  
により図 5 に示す多孔性フィルムを作成し、これを図 6 に例示する方法で高分子  
電解質膜とする。図 6 では、予め膜貫通電子伝導部に電子伝導体を充填した後に、  
プロトン伝導部にプロトン伝導体を充填しているが、この順序は逆でも構わない。

また、プロトン伝導体を充填してプロトン伝導部を作成し、次に電極を設け、最後に電子伝導部を作成しても構わない。

前述のように本発明の固体高分子型燃料電池の side-by-side 構造における電子伝導部は、電解質膜を貫通した構造である。ここで電子伝導部として電解質膜を貫通した部分を膜貫通部という。この膜貫通部は、プロトン伝導体を充填するための多孔部とは異なる機能である。その膜貫通部の、大きさ、形状などは特に限定されるものではない。膜貫通部が大きいほどセルとセルの電気抵抗が低下し直列での電圧向上が期待できる。ただし、膜貫通部が大きいほど、アノード側の水素あるいはメタノールなどの有機溶媒がカソード側にリークする可能性、あるいはカソード側の空気がアノード側にリークする可能性が高まり、性能低下を引き起こす。このため、電子伝導部に用いられる電子伝導体の電気抵抗と耐リーク性とを考慮して膜貫通部の大きさや形状を決めることが好ましい。

該膜貫通部 4 の電子伝導体としては、導電ペーストが好ましく用いられるが特に限定されるものではない。導電ペーストは、カーボン、銀、ニッケル、銅、白金、パラジウムなどの導電剤がポリマに分散されており、電子抵抗の低下と耐リーク性の向上が両立できる。特に DMFC においては、メタノールのリークを防ぐことが重要であり、シリコン樹脂、ポリエステル、エポキシ樹脂などにカーボンや銀を分散した市販導電ペーストのほか、カーボンブラック、銀、白金などを PVDF やポリイミドに分散した自作導電ペーストも好ましく用いられる。電子伝導部 5 は、セルの電極基材あるいは電極触媒層と電気的に接続されるが、この接触抵抗低下のためにも、導電ペーストが好ましく使用される。

また、電子伝導部 5 はニッケル、ステンレススチール、アルミニウム、銅などの金属箔や金属線を用いても良い。また、これらの金属箔や金属線と導電ペーストを組み合わせることも可能である。

本発明の高分子電解質膜は、電極基材と電極触媒層とから構成される電極 7 と組み合わせて膜-電極複合体 (MEA) として固体高分子型燃料電池に用いられる。

本発明の固体高分子型燃料電池における電極 7 における電極触媒層は、特に限定されることなく公知のものを利用することが可能である。電極触媒層とは、電極反応に必要な触媒や電極活物質を含み、さらに電極反応を促進する電子伝導や

イオン電導に寄与する物質も含んでいる。また電極活物質（酸化あるいは還元する物質）が液体や気体の場合には、その液体や気体が透過しやすい構造を有していることが必要であり、電極反応に伴う生成物質の排出も促す構造が必要である。本発明の固体高分子型燃料電池には、電極活物質としては水素、メタノールなどの有機溶媒あるいは酸素等が挙げられ、触媒は白金などの貴金属粒子が好適な例として例示できる。また、電極触媒層の導電性を改善する材料を含むことが好ましく、形態は特に限定されるものではないが、例えば、導電性粒子を有することが好ましい。導電性を改善する材料としては、電子伝導体がある。電子伝導体としてはカーボンブラック等が挙げられ、特に触媒を担持したカーボンブラックとして白金担持カーボンなどが好ましく用いられる。電子伝導体はカーボンブラック、イオン伝導体はプロトン交換樹脂、反応生成物質は水である。電極触媒層は、触媒、電子伝導体、イオン伝導体が互いに接触して、活物質と反応生成物が効率よく出入りする構造が求められる。また、イオン伝導性を改善したり、材料の結着性を向上させたり、或いは撥水性を高めたりするのに、高分子化合物が好ましく用いられる。電極触媒層に、少なくとも触媒粒子と導電性粒子と高分子化合物を含むことは好適である。

本発明の固体高分子型燃料電池には、電極触媒層に含まれる触媒は公知の触媒を用いることができ、特に限定されるものではないが、白金、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、金などの貴金属触媒が好ましく用いられる。また、これらの貴金属触媒の合金、混合物など、2種以上の元素が含まれていても構わない。

電極触媒層に含まれる電子伝導体（導電材）としては、特に限定されるものではないが、電子伝導性と耐触性の点から無機導電性物質が好ましく用いられる。なかでも、カーボンブラック、黒鉛質や炭素質の炭素材、あるいは金属や半金属が挙げられる。このような炭素材としては、チャンネルブラック、サーマルブラック、ファーンズブラック、アセチレンブラックなどのカーボンブラックが、電子伝導性と比表面積の大きさから好ましい。オイルファーンズブラックとしては、キャボット社製バルカンXC-72、バルカンP、ブラックパールズ880、ブラックパールズ1100、ブラックパールズ1300、ブラックパールズ2000、リーガル400、ケッチェンブラック・インターナショナル社製ケッチェン

ブラックEC、三菱化学社製#3150、#3250などが挙げられ、アセチレンブラックとしては電気化学工業社製デンカブラックなどが挙げられる。またカーボンブラックのほか、天然の黒鉛、ピッチ、コークス、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、フラン樹脂などの有機化合物から得られる人工黒鉛や炭素など  
5 がある。これらの炭素材の形態としては、粒子状のほか繊維状も用いることができる。また、これら炭素材を後処理加工した炭素材も用いることが可能である。このような炭素材の中でも、特に、キャボット社製のバルカンXC-72が電子伝導性の点から好ましく用いられる。

これら電子伝導体の添加量としては、要求される電極特性や用いられる物質の  
10 比表面積や電子抵抗などに応じて適宜決められるべきであるが、電極触媒層中の重量比率として1~80%の範囲が好ましく、20~60%の範囲がさらに好ましい。電子伝導体は、少ない場合は電子抵抗が低くなり、多い場合はガス透過性を阻害したり触媒利用率が低下するなど、いずれも電極性能を低下させる。

電子伝導体は、触媒粒子と均一に分散していることが電極性能の点で好ましい。  
15 このため、触媒粒子と電子伝導体は予め塗液として良く分散しておくことが好ましい。

電極触媒層を燃料電池に用いる場合、触媒と電子伝導体とが一体化した触媒担持カーボンを用いることも好ましい実施態様である。この触媒担持カーボンを用  
20 いることにより、触媒の利用効率が向上し、低コスト化に寄与する。電極触媒層に触媒担持カーボンを用いた場合においても、さらに導電剤を添加することも可能である。このような導電剤としても、上述のカーボンブラックが好ましく用いられる。

電極触媒層に用いられるイオン伝導体としては、公知のものが特に限定されることなく用いることが可能である。イオン伝導体としては、種々の有機・無機材  
25 料が公知であるが、燃料電池に用いる場合には、プロトン伝導性を向上するスルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基などのイオン交換基を有するポリマが好ましく用いられる。なかでも、フルオロアルキルエーテル側鎖とフルオロアルキル主鎖とから構成されるプロトン交換基を有するポリマが好ましく用いられる。たとえば、DuPont社製のNafion、旭化成社製のAciplex、旭硝子

社製 F l e m i o n などが好ましい。これらのイオン交換ポリマを溶液または分散液の状態で電極触媒層中に設ける。この際に、プロトン交換樹脂を溶解あるいは分散化する溶媒は特に限定されるものではないが、プロトン交換樹脂の溶解性の点から極性溶媒が好ましい。プロトン交換基を有する上述のフッ素原子を含む  
5 ポリマや、エチレンやスチレンなどの他のポリマ、これらの共重合体やブレンドであっても構わない。

イオン伝導体は、電極触媒層を作成する際に電極触媒粒子と電子伝導体と主たる構成物質とする塗液に予め添加し、均一に分散した状態で塗布することが電極性能の点から好ましいが、電極触媒層を塗布した後にイオン導電体を塗布しても  
10 かまわない。電極触媒層にイオン導電体を塗布する方法としては、スプレーコート、刷毛塗り、ディップコート、ダイコート、カーテンコート、フローコートなど特に限定されるものではない。

電極触媒層に含まれるイオン伝導体の量としては、要求される電極特性や用いられるイオン伝導体の電導度などに応じて適宜決められるべきものであり、特に  
15 限定されるものではないが、重量比で 1 ~ 8 0 % の範囲が好ましく、5 ~ 5 0 % の範囲がさらに好ましい。イオン伝導体は、少ない場合はイオン伝導度が低く、多い場合はガス透過性を阻害する点で、いずれも電極性能を低下させる。

電極触媒層には、上記の触媒、電子伝導体、イオン伝導体の他に、種々の物質を含んでいてもかまわない。特に電極触媒層中に含まれる物質の結着性を高めるために、上述のプロトン交換樹脂以外のポリマを含むことも好ましい実施態様である。このようなポリマとしては、フッ素原子を含むポリマが挙げられ、特に限定されるものではないが、たとえば、ポリフッ化ビニル ( P V F )、ポリフッ化ビニリデン ( P V D F )、ポリヘキサフルオロプロピレン ( F E P )、ポリテトラフルオロエチレン、ポリパーフルオロアルキルビニルエーテル ( P F A ) など、あ  
20 るいはこれらの共重合体、これらモノマ単位とエチレンやスチレンなどの他のモノマとの共重合体、さらには、ブレンドなども用いることができる。これらポリマの電極触媒層中の含有量としては、重量比で 5 ~ 4 0 % の範囲が好ましい。ポリマ含有量が多すぎる場合、電子およびイオン抵抗が増大し電極性能が低下する。

電極触媒層は、触媒-ポリマ複合体が三次元網目微多孔質構造を有することも



好ましい実施態様である。触媒-ポリマ複合体は、触媒粒子を含んだポリマ複合体であって、この複合体が三次元網目微多孔質構造となっていることが特徴である。なお、「三次元網目微多孔質構造」とは、触媒-ポリマ複合体が立体的に繋がった三次元状の網目構造をしている状態をいう。

- 5 電極触媒層が三次元網目微多孔質構造を有している場合、その微多孔径が0.05~5  $\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは、0.1~1  $\mu\text{m}$ 範囲である。微多孔径は、走査型電子顕微鏡（SEM）などで、表面を撮影した写真から、20個以上好ましくは100個以上の平均から求めることができ、通常は100個で測定できる。湿式凝固法によって製造された場合の本発明の微多孔質構造の電極触媒層は、微多孔径の分布が広いのでできるだけ多くの孔径の平均をとることが好ましい。

- 15 三次元網目微多孔質構造の空隙率は、10~95%の範囲であることが好ましい。より好ましくは50~90%の範囲である。空隙率は、電極触媒層全体積から触媒-ポリマ複合体の占める体積を減じたものを電極触媒層全体積で除した百分率（%）である。電極触媒層は、電極基材、プロトン交換膜、それ以外の基材に塗布した後に湿式凝固を行うが、電極触媒層を単独で空隙率を求めることが困難な場合には、電極基材、プロトン交換膜、それ以外の基材の空隙率を予め求めておき、これら基材と電極触媒層とを含む空隙率を求めた後に、電極触媒層単独での空隙率を求めることも可能である。

- 20 電極触媒層は、空隙率が大きくガス拡散性や生成水の排出が良好であり、かつ電子伝導性やプロトン伝導性も良好である。従来の多孔化では、触媒粒子径や添加ポリマの粒子径を増大させたり、造孔剤を用いて空隙を形成するなどが行われているが、このような多孔化方式では触媒担持カーボン間やプロトン交換樹脂間の接触抵抗が電極触媒層に比べて大きくなってしまふ。それに対して、湿式凝固法による三次元網目微多孔質構造では、触媒担持カーボンを含んだポリマ複合体が三次元網目状になっているので、このポリマ複合体を電子やプロトンが伝導しやすく、さらに微多孔質構造のためガス拡散性や生成水の排出も良好な構造となっている。

電極触媒層が三次元微多孔質構造を有している場合においても、触媒や電子伝

導体、イオン伝導体に用いられる物質は従来と同様の物質を用いることが可能である。ただし、三次元網目微多孔質構造を有する電極触媒層を作成する際に湿式凝固法によることが好ましく、この湿式凝固法に適したポリマが好ましく、触媒粒子を良く分散し、燃料電池内の酸化還元雰囲気中で劣化しないポリマが好ましい。このようなポリマとしては、フッ素原子を含むポリマが挙げられ、特に限定されるものではないが、たとえば、ポリフッ化ビニル（PVF）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリヘキサフルオロプロピレン（FEP）、ポリパーフルオロアルキルビニルエーテル（PFA）など、あるいはこれらの共重合体、これらモノマ単位とエチレンやスチレンなどの他のモノマとの共重合体（例えば、ヘキサフルオロプロピレンーフッ化ビニリデン共重合体等）、さらには、ブレンドなども用いることができる。

この中でも、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）やヘキサフルオロプロピレンーフッ化ビニリデン共重合体は、非プロトン性極性溶媒を用い、プロトン性極性溶媒などを凝固溶媒とする湿式凝固法により、三次元網目微多孔質構造を有する触媒ーポリマ複合体が得られる点で、特に好ましいポリマである。これらポリマの溶媒としてはN-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMAC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジメチルイミダゾリジノン（DMI）などが挙げられ、凝固溶媒としては水や、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどの低級アルコール類などのほか、酢酸エチルや酢酸ブチルなどのエステル類、芳香族系あるいはハロゲン系の種々の有機溶剤が用いられる。

触媒ーポリマ複合体のポリマとしては、上記のポリマに加えて、プロトン伝導性を向上させるためにプロトン交換基を有するポリマも好ましい。このようなポリマに含まれるプロトン交換基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基などがあるが特に限定されるものではない。また、このようなプロトン交換基を有するポリマも、特に限定されることなく選ばれるが、フルオロアルキルエーテル側鎖とフルオロアルキル主鎖とから構成されるプロトン交換基を有するポリマが好ましく用いられる。たとえば、DuPont 社製の Nafion<sup>®</sup> なども好ましい。また、プロトン交換基を有する上述のフッ素原子を含むポリマや、エチレンやスチ

レンなどの他のポリマ、これらの共重合体やブレンドであっても構わない。

- Nafion のポリマ溶液は、市販の Nafion 膜を非プロトン性極性溶媒に溶かしても良いし、Aldrich 社製、DuPont 社製、あるいは IonPower 社製等から市販されている、水-メタノール-iso プロパノール、水-エタノール-iso プロパノール、
- 5 水-エタノール-n プロパノールなどの含低級アルコール混合溶媒の Nafion 溶液を用いることが可能である。また、これらの Nafion 溶液を濃縮あるいは溶媒置換したものを用いても良い。この場合、湿式凝固の際の凝固溶媒は、Nafion 溶液の溶媒により適宜決められるべきであるが、Nafion 溶液の溶媒が非プロトン性極性溶媒である場合には、凝固溶媒としては水やアルコール類、エステル類のほか、種々
- 10 の有機溶媒などが好ましく、水-メタノール-イソプロパノール混合溶媒などの低級アルコール溶媒の場合には、酢酸ブチルなどのエステル類、種々の有機溶媒が好ましく用いられる。

- 触媒-ポリマ複合体に用いられるポリマは、上記のフッ素原子を含むポリマやプロトン交換膜を含むポリマを共重合あるいはブレンドして用いることも好ましい。
- 15 い。特にポリフッ化ビニリデン、ポリ（ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン）共重合体などと、プロトン交換基にフルオロアルキルエーテル側鎖とフルオロアルキル主鎖を有する Nafion などのポリマを、ブレンドすることは電極性能の点から好ましい。

- 触媒-ポリマ複合体の主たる成分は触媒担持カーボンとポリマであり、それらの比率は必要とされる電極特性に応じて適宜決められるべきもので特に限定されるものではないが、触媒担持カーボン/ポリマの重量比率で 5/95 ~ 95/5
- 20 が好ましく用いられる。特に固体高分子型燃料電池用電極触媒層として用いる場合には、触媒担持カーボン/ポリマ重量比率で 40/60 ~ 85/15 が好ましい。

- 25 触媒-ポリマ複合体には、種々の添加物を加えることも好ましい実施態様である。たとえば、電子伝導性向上のための炭素などの導電剤や、結着性向上のためのポリマ、三次元網目微多孔質構造の孔径を制御する添加物などがあるが、特に限定されることなく用いることができる。これら添加物の添加量としては、触媒-ポリマ複合体に対する重量比率として 0.1 ~ 50% の範囲が好ましく、1 ~

20%の範囲がさらに好ましい。

三次元網目微多孔質構造を有する触媒-ポリマ複合体の製造方法としては、湿式凝固法によるものが好ましい。この湿式凝固法は、触媒-ポリマ溶液組成物を塗布した後に、この塗布層をポリマに対する凝固溶媒と接触させて、触媒-ポリ

5 マ溶液組成物の凝固析出と溶媒抽出とが同時に行なわれる。

この触媒-ポリマ溶液組成物は、ポリマ溶液中に触媒担持カーボンが均一に分散したものである。触媒担持カーボンとポリマは前述のものが好ましく用いられる。ポリマを溶かす溶媒については、用いられるポリマに応じて適宜決められるべきもので、特に限定されるものではない。ポリマ溶液は触媒担持カーボンを良

10 く分散していることが重要である。分散状態が悪い場合には、湿式凝固の際に、触媒担持カーボンとポリマとが複合体を形成することができず好ましくない。

塗布方法については、触媒-ポリマ溶液組成物の粘度や固形分などに応じた塗布方法が選択され、特に限定されるべきものではないが、ナイフコーター、バーコーター、スプレー、ディップコーター、スピンコーター、ロールコーター、ダイコーター、カーテンコーターなどの一般的な塗布方法が用いられる。

15

一方、ポリマを湿式凝固させる凝固溶媒についても特に限定されるものではないが、用いられるポリマを凝固析出しやすく、かつポリマ溶液の溶媒と相溶性がある溶媒が好ましい。湿式凝固が実際に行われる凝固溶媒との接触方法についても、特に限定されるものではないが、凝固溶媒に基材ごと浸漬する、塗布層のみ

20 を凝固溶媒の液面に接触させる、凝固溶媒を塗布層にシャワリングあるいはスプレーする、など特に限定されるものではない。

この触媒-ポリマ溶液組成物が塗布される基材については、電極基材、あるいは高分子固体電解質膜の何れにおいても塗布、その後に湿式凝固を行うことが可能である。また、電極基材や高分子固体電解質以外の基材（転写基材）に塗布し、

25 その後に湿式凝固を行い、三次元網目微多孔質構造を作成した後に、この電極触媒層を電極基材や高分子固体電解質膜に転写あるいは挟持させても良い。この場合の転写基材としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のシート、あるいは表面をフッ素やシリコン系の離型剤処理したガラス板や金属板なども用いられる。

本発明の固体高分子型燃料電池においては、電極基材は特に限定されることなく公知のものを用いることが可能である。また、省スペース化のために電極基材が用いられない場合もある。

5 本発明に用いられる電極基材としては、電気抵抗が低く、集（給）電を行えるものであればとくに限定されることなく用いることが可能である。電極基材の構成材としては、たとえば、導電性無機物質を主とするものが挙げられ、この導電性無機物質としては、ポリアクリロニトリルからの焼成体、ピッチからの焼成体、黒鉛及び膨張黒鉛などの炭素材、ステンレススチール、モリブデン、チタンなどが例示される。

10 電極基材の導電性無機物質の形態は繊維状あるいは粒子状など特に限定されないが、ガス透過性の点から繊維状導電性無機物質（無機導電性繊維）特に炭素繊維が好ましい。無機導電性繊維を用いた電極基材としては、織布あるいは不織布いずれの構造も使用可能である。たとえば、東レ（株）製カーボンペーパーTG  
Pシリーズ、SOシリーズ、E-TEK社製カーボンクロスなどが用いられる。織  
15 布としては、平織、斜文織、朱子織、紋織、綴織など特に限定されることなく用いられる。また、不織布としては、抄紙法、ニードルパンチ法、スパンボンド法、ウォータージェットパンチ法、メルトブロー法など特に限定されることなく用いられる。また編物であっても構わない。これらの布帛において、特に炭素繊維を用いた場合、耐炎化紡績糸を用いた平織物を炭化あるいは黒鉛化した織布、耐炎  
20 化糸をニードルパンチ法やウォータージェットパンチ法などによる不織布加工した後に炭化あるいは黒鉛化した不織布、耐炎化糸あるいは炭化糸あるいは黒鉛化糸を用いた抄紙法によるマット不織布などが好ましく用いられる。特に薄く強度のある布帛が得られる点から不織布が好ましい。

電極基材に炭素繊維からなる無機導電性繊維を用いている場合、炭素繊維とし  
25 ては、ポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維、フェノール系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維などが例示される。なかでも、PAN系炭素繊維が好ましい。一般的に、PAN系炭素繊維はピッチ系炭素繊維にくらべて圧縮強さ、引張破断伸度が大きく、折れにくい。このことは、炭素繊維を構成する炭素の結晶化の相異によると考えられる。折れにくい炭素繊維を得るためには、

炭素繊維の炭化温度は2,500℃以下が好ましく、2,000℃以下がより好ましい。

本発明の固体高分子型燃料電池に用いられる電極基材は、水の滞留によるガス拡散・透過性の低下を防ぐために行う撥水処理、水の排出路を形成するための部分的撥水、親水処理や、抵抗を下げるために行われる炭素粉末の添加等を行うことも好ましい実施態様である。

本発明の固体高分子型燃料電池が side-by-side 構造を有している場合、水素やメタノール水溶液などの燃料や空気の流入、水や二酸化炭素などの生成物の排出を促進するために拡散層を設けることも好ましい実施態様である。このような拡散層は、前述の電極基材もその役割を持つが、非導電性布帛を用いることもさらに好ましい実施態様となる。非導電性布帛の構成材としては、たとえば、非導電性繊維であれば特に限定されることなく用いられる。

拡散層の非導電性布帛を構成する非導電性繊維としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロエチレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体(ETFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフッ化ビニル(PVF)、ポリクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、塩素化ポリエチレン、耐炎化ポリアクリロニトリル、ポリアクリロニトリル、ポリエステル、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレンなど特に限定されることなく使用可能である。これらの非導電性繊維の中でも、PTFE、FEP、PFA、ETFE、PVDF、PVF、CTFEなどのフッ素原子含有ポリマからなる繊維が、電極反応時の耐食性などの点から好ましい。

拡散層の非導電性布帛としては織布あるいは不織布いずれの構造も使用可能である。織布としては、平織、斜文織、朱子織、紋織、綴織など特に限定されることなく用いられる。また、不織布としては、抄紙法、ニードルパンチ法、スパンボンド法、ウォータージェットパンチ法、メルトブロー法など特に限定されることなく用いられる。また編物であっても構わない。これらの布帛において、特に平織物、ニードルパンチ法やウォータージェットパンチ法などによる不織布、抄

紙法によるマット不織布などが好ましく用いられる。特に多孔質で薄く強度のある布帛が得られる点から不織布が好ましい。

拡散層の非導電性布帛は、水の滞留によるガス拡散・透過性の低下を防ぐために行う撥水处理、水の排出路を形成するための部分的撥水、親水处理等を行うことも好ましい実施態様である。さらには、熱処理、延伸、プレスなどの後処理を行うことも好ましい実施態様である。これらの後処理により、薄膜化、空隙率増加、強度増加などの好ましい効果が期待できる。

本発明の固体高分子型燃料電池においては、電極基材と電極触媒層の間に少なくとも無機導電性物質と疎水性ポリマを含む導電性中間層を設けることも好ましい実施態様である。特に、電極基材が空隙率の大きい炭素繊維織物や不織布においては、電極触媒層が電極基材にしみ込むことによる性能低下を抑えることができる。

本発明の高分子電解質膜を上記の膜-電極複合体 (MEA) に用いる場合、高分子電解質膜に後加工した後に MEA とすることも好ましい実施態様である。例えば、さらに燃料メタノールの透過を低減するために、金属薄膜を高分子電解質膜に被覆することも好ましい。このような金属薄膜の例としては、パラジウム、白金、銀などが挙げられる。

本発明の高分子電解質膜は、前述の電極触媒層あるいは電極触媒層と電極基材を用いて膜-電極複合体 (MEA) とする際の作成方法は特に限定されるものではない。加熱加温条件のホットプレスにより一体化することが好ましい実施態様であるが、その温度や圧力は、高分子電解質膜の厚さ、空隙率、電極触媒層や電極基材により適宜選択されるべきであるが、一般的には  $40^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 、 $10\text{kgf/cm}^2 \sim 80\text{kgf/cm}^2$  が好ましい。

本発明の高分子電解質膜は、種々の電気化学装置に適用可能である。例えば、燃料電池、水電解装置、クロロアルカリ電解装置等が挙げられるが中でも燃料電池がもっとも好ましい。さらに燃料電池のなかでも固体高分子型燃料電池に好適であり、これには水素を燃料とするものとメタノールなどの有機溶媒を燃料とするものがあり、特に限定されるものではないが、メタノールを燃料とする DMFC に特に好ましく用いられる。

さらに、本発明の固体高分子型燃料電池の用途としては、特に限定されることなく考えられるが、移動体の電力供給源が好ましい。特に、携帯電話、パソコン、PDAなどの携帯機器、掃除機等の家電、乗用車、バス、トラックなどの自動車や船舶、鉄道なども好ましい移動体である。

5

## 実施例

以下、本発明の詳細につき実施例を用いてさらに説明する。

### 10 実施例 1

#### (1)多孔性フィルムの作成

シリコンウエハ上にネガ型感光性ポリイミドをスピンコート法にて塗工、110℃にてプリベークした。これに、フォトリソマスクをかけて露光し、現像、水洗後、350℃にてフルベークを行った。これをフッ酸溶液に浸漬してシリコンウエハから剥がして多孔性ポリイミドフィルムを得た。得られたフィルムは図1の通りであり、多孔性ポリイミドフィルムの外形寸法が8cm×8cm角、厚さが10μmで、中央の多孔部1は外形寸法が2.2cm×2.2cm角であり、多孔部1の周囲は非多孔部2である。多孔部1においては孔径dが約12μmの貫通した孔3が空いており、貫通孔の中心間隔Lは約33μm、開孔率は約11%、貫通孔の個数は約442,000個であった。隣り合った貫通孔の中心間隔Lの平均値L<sub>Ave</sub>と標準偏差L<sub>var</sub>を求め、相対標準偏差(L<sub>var</sub>/L<sub>Ave</sub>)が0.17であった。この多孔部の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を用いた斜視図が図3である。

15

20

#### (2)高分子電解質膜の作成

該工程(1)にて作成した多孔性フィルムをNafion溶液に浸漬、乾燥し、プロトン導電体であるNafionポリマが充填された多孔性ポリイミドフィルムからなる高分子電解質膜を作成した。膜厚は40μmであった。

25

#### (3)電極の作成

炭素ペーパー基材を10%PTFE撥水処理を行い焼成して電極基材を作成した。この電極基材上に、Pt-Ru担持カーボンとNafion溶液からなるアノード電極触媒



塗液を塗工、乾燥してアノード電極を、Pt 担持カーボンと Nafion 溶液からなるカソード電極触媒塗液を塗工、乾燥してカソード電極を作成した。

#### (4)固体高分子型燃料電池の作成及び評価

- 5 該工程(2)の高分子電解質膜を、該工程(3)で作成したアノード電極とカソード電極で夾持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成した。この MEA をセパレータに挟みアノード側に 3%MeOH 水溶液、カソード側に空気を流して MEA 評価を行い、最高出力で  $4.4[\text{mW}/\text{cm}^2]$ を示した。評価結果を表 1 に示す。

#### 実施例 2

##### 10 (1)多孔性フィルムの作成

- シリコンウエハ上にネガ型感光性ポリイミドをスピンコート法にて塗工、 $110^\circ\text{C}$ にてプリベークした。これに、図 7 に示す孔配列で作製したフォトマスクをかけて露光し、現像、水洗後、 $350^\circ\text{C}$ にてフルベークを行った。これをフッ酸溶液に浸漬してシリコンウエハから剥がして多孔性ポリイミドフィルムを得た。
- 15 得られたフィルムは図 1 の通りであり、多孔性ポリイミドフィルムの外形寸法が  $8\text{cm} \times 8\text{cm}$  角、厚さが  $10\mu\text{m}$  で、中央の多孔部 1 は外形寸法が  $2.2\text{cm} \times 2.2\text{cm}$  角であり、多孔部 1 の周囲は非多孔部 2 である。多孔部 1 においては、孔径  $d$  が  $12\mu\text{m}$  の貫通した孔 3 が空いており、開孔率は約 11%、貫通孔の個数は約 440,000 個であった。隣り合った貫通孔の中心間隔  $L$  の平均値  $L_{\text{Ave}}$  と標準偏差  $L_{\text{Var}}$  を求め、相対標準偏差 ( $L_{\text{Var}}/L_{\text{Ave}}$ ) が  $3.1 \times 10^{-3}$  であった。
- 20

##### (2)高分子電解質膜の作成

該工程(1)にて作成した多孔性フィルムを実施例 1 と同様にプロトン導電体である Nafion ポリマを充填した多孔性ポリイミドフィルムを用いた高分子電解質膜を作成した。膜圧は約  $35\mu\text{m}$  であった。

##### 25 (3)固体高分子型燃料電池の作成及び評価

該工程(2)の高分子電解質膜を、実施例 1 と同様に作成したアノード電極とカソード電極で夾持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、実施例 1 と同様に MEA 評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

## 比較例 1

## (1)多孔性フィルム

市販の多孔性ろ過膜“ニュークリポアー”を多孔性フィルムとして使用した。フィルムは、材質がポリカーボネートで、孔径  $d$  が  $12\mu\text{m}$  の貫通した孔が空いており、開孔率は約 11%、膜厚は  $8\mu\text{m}$  であった。隣り合った貫通孔の中心間隔  $L$  の  
5 平均値  $L_{\text{Ave}}$  と標準偏差  $L_{\text{Var}}$  を求め、相対標準偏差 ( $L_{\text{Var}}/L_{\text{Ave}}$ ) が 0.45 であった。

## (2)高分子電解質膜の作成

該(1)の多孔性フィルムを実施例 1 と同様にプロトン導電体である Nafion ポリ  
10 マを充填した高分子電解質膜を作成した。膜圧は約  $33\mu\text{m}$  であった。また、非多孔部を作製するため、非導電性エポキシ樹脂をコートしたので、ポリマ使用量が増大し、生産性も低下した。

## (3)固体高分子型燃料電池の作成及びメタノール系評価

該工程(2)の高分子電解質膜を、実施例 1 と同様に作成したアノード電極とカ  
15 ソード電極で夾持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、実施例 1 と同様に MEA 評価を行った。評価結果を表 1 に示す。孔の重なりで孔径が増大し、ポリマの充填不良が生じ、最高出力が低下した。

## 実施例 3

## 20 (1)多孔性フィルムの作成

実施例 1 の工程(1)と同様に多孔性ポリイミドフィルムを作成した。得られたフ  
ィルムの多孔部 1 においては、孔径  $d$  が  $20\mu\text{m}$  の貫通した孔 3 が空いており、  
貫通孔の中心間隔  $L$  は約  $32\mu\text{m}$ 、開孔率は約 30%、貫通孔の個数は約 480,000  
個であった。孔配列は実施例 1 と同様であった。隣り合った貫通孔の中心間隔  $L$   
25 の平均値  $L_{\text{Ave}}$  と標準偏差  $L_{\text{Var}}$  を求め、相対標準偏差 ( $L_{\text{Var}}/L_{\text{Ave}}$ ) が 0.16 であった。

## (2)高分子電解質膜の作成

該工程(1)にて作成した多孔性フィルムを実施例 1 と同様にプロトン導電体  
ある Nafion ポリマを充填した多孔性ポリイミドフィルムを用いた高分子電解質

膜を作成した。膜圧は約  $35\mu\text{m}$  であった。

### (3) 固体高分子型燃料電池の作成及び評価

該工程(2)の高分子電解質膜を、実施例 1 と同様に作成したアノード電極とカソード電極で夾持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、実施例 1  
5 と同様に MEA 評価を行った。評価結果を表 2 に示す。

## 実施例 4

### (1) 多孔性フィルムの作成

実施例 1 の工程(1)と同様に多孔性ポリイミドフィルムを作成した。得られたフ  
10 イルムの多孔部 1 においては、孔径  $d$  が  $10\mu\text{m}$  の貫通した孔 3 が空いており、  
貫通孔の中心間隔  $L$  は約  $12\mu\text{m}$ 、開孔率は約 50%、貫通孔の個数は約 3,200, 000  
個であった。孔配列は実施例 1 と同様であった。隣り合った貫通孔の中心間隔  $L$   
の平均値  $L_{\text{Ave}}$  と標準偏差  $L_{\text{Var}}$  を求め、相対標準偏差 ( $L_{\text{Var}} / L_{\text{Ave}}$ ) が 0.18 で  
あった。

### 15 (2) 高分子電解質膜の作成

該工程(1)にて作成した多孔性フィルムを実施例 1 と同様にプロトン導電体で  
ある Nafion ポリマを充填した多孔性ポリイミドフィルム高分子電解質膜を作成  
した。膜圧は約  $31\mu\text{m}$  であった。

### (3) 固体高分子型燃料電池の作成及び評価

20 該工程(2)の高分子電解質膜を、実施例 1 と同様に作成したアノード電極とカソ  
ード電極で夾持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、実施例 1  
と同様に MEA 評価を行った。評価結果を表 2 に示す。

## 比較例 2

25 ポリカーボネート膜に、イオン照射-アルカリエッチングを施し、孔径  $d$  が  $20\mu\text{m}$   
の貫通した孔で、開孔率は約 30%、膜厚は  $10\mu\text{m}$  の支持膜を調製したところ、  
膜が脆くなり、取り扱い中に膜が裂けてしまった。隣り合った貫通孔の中心  
間隔  $L$  の平均値  $L_{\text{Ave}}$  と標準偏差  $L_{\text{Var}}$  を求め、相対標準偏差 ( $L_{\text{Var}} / L_{\text{Ave}}$ ) が  
0.45 であった。

## 比較例 3

ポリカーボネート膜に、イオン照射-アルカリエッチングを施し、孔径  $d$  が  $10\mu\text{m}$  の貫通した孔で、開孔率は約 50%、膜厚は  $10\mu\text{m}$  の支持膜を調製したところ、膜が脆くなり、取り扱い中に膜が裂けてしまった。隣り合った貫通孔の中心間隔  $L$  の平均値  $L_{\text{Ave}}$  と標準偏差  $L_{\text{Var}}$  を求め、相対標準偏差 ( $L_{\text{Var}}/L_{\text{Ave}}$ ) が 0.66 であった。

## 実施例 5

## 10 (1)多孔性フィルムの作成

シリコンウエハ上にネガ型感光性ポリイミドをスピンコート法にて塗工、 $110^\circ\text{C}$ にてプリベークした。これに、フォトマスクをかけて露光し、現像、水洗後、 $350^\circ\text{C}$ にてフルベークを行った。これをフッ酸溶液に浸漬してシリコンウエハから剥がして多孔性ポリイミドフィルムを得た。得られた多孔性フィルムの外形寸法は  $8\text{cm}\times 8\text{cm}$  角、厚さが  $10\mu\text{m}$  で、図 5 の形状で、中央部に  $1\text{mm}$  幅の導電用孔を 4 個、左右に外形寸法が  $2.2\text{cm}\times 2.2\text{cm}$  角の多孔部 1 を 2 個有し、多孔部の周囲は孔の空いていない非多孔部 2 を有する多孔性フィルムである。多孔部 ( $2.2\text{cm}\times 2.2\text{cm}$ ) は実施例 1 と同様の配列で、孔径  $d$  が約  $12\mu\text{m}$  の貫通した孔 3 が空いており、貫通孔の中心間隔  $L$  は約  $33\mu\text{m}$ 、開孔率は約 11%、貫通孔の個数は約 442,000 個であった。隣り合った貫通孔の中心間隔  $L$  の平均値  $L_{\text{Ave}}$  と標準偏差  $L_{\text{Var}}$  を求め、相対標準偏差 ( $L_{\text{Var}}/L_{\text{Ave}}$ ) が 0.17 であった。

## (2)導電部および高分子電解質膜の作成

該工程(1)にて作成した多孔性フィルムの中央の導電用孔に導電ペーストを用いて導電部を作成した。続いて、これを Nafion 溶液に浸漬、乾燥し、高分子電解質膜を作成した。膜圧は約  $33\mu\text{m}$  であった。

## (3)電極の作成

炭素繊維クロス基材を 20%PTFE 撥水処理を行ったのち、PTFE を 20% 含むカーボンブラック分散液を塗工、焼成して電極基材を作成した。この電極基材上に、Pt-Ru 担持カーボンと Nafion 溶液からなるアノード電極触媒塗液を塗工、乾燥し

てアノード電極を、Pt 担持カーボンと Nafion 溶液からなるカソード電極触媒塗液を塗工、乾燥してカソード電極を作成した。

#### (4)固体高分子型燃料電池の作成及び評価

5 該工程(2)の高分子電解質膜を、該工程(3)で作成したアノード電極 2 枚とカソード電極 2 枚で挟持し加熱プレスすることで図 6 に示す side-by-side 構造の膜-電極複合体(MEA)を作成した。この MEA をセパレータに挟みアノード側に 3% MeOH 水溶液、カソード側に空気を流して MEA 評価を行った。評価結果を表 3 に示す。

### 10 比較例 4

#### (1)多孔性フィルム

比較例 1 と同様の多孔性フィルムとして使用した。図 5 と同様の形状で、中央部に 1mm 幅の導電用孔 4 個を、作製したので生産性が大幅に低下した。

#### (2)導電部および高分子電解質膜の作成

15 該工程(1)にて作成した多孔性フィルムの中央の導電用孔に導電ペーストを用いて導電部を作成した。続いて、これを Nafion 溶液に浸漬、乾燥し、高分子電解質膜を作成した。膜厚は約 35  $\mu$ m であった。非多孔部を作製するため、非導電性エポキシ樹脂をコートしたので、ポリマ使用量が増大し、生産性も低下した。

#### (3)固体高分子型燃料電池の作成および評価

20 この高分子電解質膜を、実施例 5 と同様に作成した電極を用いて side-by-side 構造の膜-電極複合体(MEA)を作成した。この MEA をセパレータに挟みアノード側に 3%MeOH 水溶液、カソード側に空気を流して MEA 評価を行った。評価結果を表 3 に示す。孔の重なりで孔径が増大し、ポリマの充填不良が生じ、最高出力が低下した。

25

### 比較例 5

#### (1)固体高分子型燃料電池の作成および評価

ナフィオン 117 を用い、実施例 5 と同様に作成した電極を用いて side-by-side 構造の膜-電極複合体(MEA)を作成した。電子伝導は、白金箔を用いナフィオン膜

の外側を回して電子伝導部を設けた。この MEA をセパレータに挟みアノード側に 3%MeOH 水溶液、カソード側に空気を流して MEA 評価を行った。評価結果を表 3 に示す。

## 5 実施例 6

### (1)固体高分子型燃料電池の作成および評価

実施例 5 記載の手法で調製した MEA をカソード側に大気開放の窓を設けたセパレータに挟みアノード側に 3%MeOH 水溶液を流し、カソード側が大気に接触するようにして、MEA 評価を行った。評価結果を表 4 に示す。

10

## 比較例 6

### (1)固体高分子型燃料電池の作成および評価

比較例 4 記載の手法で調製した MEA をカソード側に大気開放の窓を設けたセパレータに挟みアノード側に 3%MeOH 水溶液を流し、カソード側が大気に接触するようにして、MEA 評価を行った。評価結果を表 4 に示す。孔の重なりで孔径が増大し、ポリマの充填不良が生じ、最高出力が低下した。

15

## 実施例 7

### (1)多孔性フィルムの作成

20 実施例 1 の工程(1)と同様に多孔性ポリイミドフィルムを作成した。得られたフィルムの多孔部 1 においては、孔径  $d$  が  $3\mu\text{m}$  の貫通した孔 3 が空いており、孔配列は実施例 1 と同様で、開孔率は約 40%、隣り合った貫通孔の中心間隔  $L$  の相対標準偏差が 0.16 であった。

### (2)高分子電解質膜の作成

25 該工程(1)にて作成した多孔性フィルムを実施例 1 と同様にプロトン導電体である Nafion ポリマを充填した多孔性ポリイミドフィルム高分子電解質膜を作成した。膜厚は  $36\mu\text{m}$  であった。

### (3)固体高分子型燃料電池の作成及び評価

該工程(2)の高分子電解質膜を、実施例 5 と同様に作成したアノード電極とカソ

ード電極で夾持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、実施例 1 と同様に MEA 評価を行った。評価結果を表 5 に示す。

#### 実施例 8

##### 5 (1)多孔性フィルムの作成

実施例 1 の工程(1)と同様に多孔性ポリイミドフィルムを作成した。得られたフィルムの多孔部 1 においては、孔径  $d$  が  $18\mu\text{m}$  の貫通した孔 3 が空いており、孔配列は実施例 1 と同様で、開孔率は約 10%、隣り合った貫通孔の中心間隔  $L$  の相対標準偏差が 0.18 であった。

##### 10 (2)高分子電解質膜の作成

該工程(1)にて作成した多孔性フィルムを実施例 1 と同様にプロトン導電体である Nafion ポリマを充填した多孔性ポリイミドフィルム高分子電解質膜を作成した。膜圧は  $32\mu\text{m}$  であった。

##### (3)固体高分子型燃料電池の作成及び評価

15 該工程(2)の高分子電解質膜を、実施例 5 と同様に作成したアノード電極とカソード電極で夾持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、実施例 1 と同様に MEA 評価を行った。評価結果を表 5 に示す。

#### 実施例 9

##### 20 (1)多孔性フィルムの作成

実施例 1 の工程(1)と同様に多孔性ポリイミドフィルムを作成した。得られたフィルムの多孔部 1 においては、孔径  $d$  が  $50\mu\text{m}$  の貫通した孔 3 が空いており、孔配列は実施例 1 と同様で、開孔率は約 5%、隣り合った貫通孔の中心間隔  $L$  の相対標準偏差が 0.20 であった。

##### 25 (2)高分子電解質膜の作成

該工程(1)にて作成した多孔性フィルムを実施例 1 と同様にプロトン導電体である Nafion ポリマを充填した多孔性ポリイミドフィルム高分子電解質膜を作成した。膜圧は  $30\mu\text{m}$  であった。

##### (3)固体高分子型燃料電池の作成及び評価

該工程(2)の高分子電解質膜を、実施例 5 と同様に作成したアノード電極とカソード電極で夾持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、実施例 1 と同様に MEA 評価を行った。評価結果を表 5 に示す。

## 5 実施例 10

### (1)多孔性フィルムの作成

実施例 1 の工程(1)と同様に多孔性ポリイミドフィルムを作成した。得られたフィルムの多孔部 1 においては、孔径  $d$  が  $12\mu\text{m}$  の貫通した孔 3 が空いており、孔配列は実施例 1 と同様で、開孔率は約 55%、隣り合った貫通孔の中心間隔  $L$  の  
10 相対標準偏差が 0.17 であった。

### (2)高分子電解質膜の作成

該工程(1)にて作成した多孔性フィルムを実施例 1 と同様にプロトン導電体である Nafion ポリマを充填した多孔性ポリイミドフィルム高分子電解質膜を作成した。膜圧は  $38\mu\text{m}$  であった。

## 15 (3)固体高分子型燃料電池の作成及び評価

該工程(2)の高分子電解質膜を、実施例 5 と同様に作成したアノード電極とカソード電極で夾持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、実施例 1 と同様に MEA 評価を行った。評価結果を表 5 に示す。

## 20 実施例 11

### (1)多孔性フィルムの作成

実施例 1 の工程(1)と同様に多孔性ポリイミドフィルムを作成した。得られたフィルムの多孔部 1 においては、孔径  $d$  が  $30\mu\text{m}$  の貫通した孔 3 が空いており、孔配列は実施例 1 と同様で、開孔率は約 20%、隣り合った貫通孔の中心間隔  $L$  の  
25 相対標準偏差が 0.16 であった。

### (2)高分子電解質膜の作成

該工程(1)にて作成した多孔性フィルムを実施例 1 と同様にプロトン導電体である Nafion ポリマを充填した多孔性ポリイミドフィルム高分子電解質膜を作成した。膜圧は  $35\mu\text{m}$  であった。



### (3)固体高分子型燃料電池の作成及び評価

該工程(2)の高分子電解質膜を、実施例 5 と同様に作成したアノード電極とカソード電極で夾持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、実施例 1 と同様に MEA 評価を行った。評価結果を表 5 に示す。

5

#### 実施例 1 2

##### (1)多孔性フィルムの作成

実施例 1 の工程(1)と同様に多孔性ポリイミドフィルムを作成した。得られたフィルムの多孔部 1 においては、孔径  $d$  が  $80\mu\text{m}$  の貫通した孔 3 が空いており、  
10 孔配列は実施例 1 と同様で、開孔率は約 10%、隣り合った貫通孔の中心間隔  $L$  の相対標準偏差が 0.18 であった。

##### (2)高分子電解質膜の作成

該工程(1)にて作成した多孔性フィルムを実施例 1 と同様にプロトン導電体である Nafion ポリマを充填した多孔性ポリイミドフィルム高分子電解質膜を作成  
15 した。膜圧は  $30\mu\text{m}$  であった。

### (3)固体高分子型燃料電池の作成及び評価

該工程(2)の高分子電解質膜を、実施例 5 と同様に作成したアノード電極とカソード電極で夾持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、実施例 1 と同様に MEA 評価を行った。評価結果を表 5 に示す。

20

#### 実施例 1 3

##### (1)多孔性フィルムの作成

実施例 1 の工程(1)と同様に多孔性ポリイミドフィルムを作成した。得られたフィルムの多孔部 1 においては、孔径  $d$  が 5、20、 $50\mu\text{m}$  の貫通した孔 3 が空  
25 いており、孔配列は実施例 1 と同様で、開孔率は約 10%、隣り合った貫通孔の中心間隔  $L$  の相対標準偏差が 0.21 であった。

##### (2)高分子電解質膜の作成

該工程(1)にて作成した多孔性フィルムを実施例 1 と同様にプロトン導電体である Nafion ポリマを充填した多孔性ポリイミドフィルム高分子電解質膜を作成

した。膜圧は  $31\ \mu\text{m}$  であった。

### (3) 固体高分子型燃料電池の作成及び評価

該工程(2)の高分子電解質膜を、実施例 5 と同様に作成したアノード電極とカソード電極で夾持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、実施例 1

5. と同様に MEA 評価を行った。評価結果を表 5 に示す。

## 実施例 14

### (1) 多孔性フィルムの作成

10 実施例 1 の工程(1)と同様に多孔性ポリイミドフィルムを作成した。得られたフィルムの多孔部 1 においては、孔径  $d$  が  $0.1\ \mu\text{m}$  の貫通した孔 3 が空いており、孔配列は実施例 1 と同様で、開孔率は約 10%、隣り合った貫通孔の中心間隔  $L$  の相対標準偏差が 0.19 であった。

### (2) 高分子電解質膜の作成

15 該工程(1)にて作成した多孔性フィルムを実施例 1 と同様にプロトン導電体である Nafion ポリマを充填した多孔性ポリイミドフィルム高分子電解質膜を作成した。膜圧は  $34\ \mu\text{m}$  であった。

### (3) 固体高分子型燃料電池の作成及び評価

20 該工程(2)の高分子電解質膜を、実施例 5 と同様に作成したアノード電極とカソード電極で夾持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、実施例 1 と同様に MEA 評価を行った。評価結果を表 5 に示す。

## 実施例 15

### (1) 多孔性フィルムの作成

25 実施例 1 の工程(1)と同様に多孔性ポリイミドフィルムを作成した。得られたフィルムの多孔部 1 においては、孔径  $d$  が  $40\ \mu\text{m}$  の貫通した孔 3 が空いており、孔配列は実施例 1 と同様で、開孔率は約 20%、隣り合った貫通孔の中心間隔  $L$  の相対標準偏差が 0.18 であった。

### (2) 高分子電解質膜の作成

該工程(1)にて作成した多孔性フィルムを実施例 1 と同様にプロトン導電体で

ある Nafion ポリマを充填した多孔性ポリイミドフィルムを用いた高分子電解質膜を作成した。膜圧は  $35\text{ }\mu\text{m}$  であった。

(3) 固体高分子型燃料電池の作成及びメタノール系評価

5 該工程(2)の高分子電解質膜を、実施例 1 と同様に作成したアノード電極とカソード電極で夾持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、実施例 1 と同様に MEA 評価を行い、最高出力で  $3.9[\text{mW}/\text{cm}^2]$  を示した。

(4) 固体高分子型燃料電池の作成及び水素系評価

10 該工程(2)の高分子電解質膜を、実施例 1 と同様に作成したカソード電極で両側を夾持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、セパレータに挟み固体高分子型燃料電池セルを作成した。この燃料電池セルをセル温度： $60^\circ\text{C}$ 、燃料ガス：水素、酸化ガス：空気、ガス利用率：アノード  $70\%$  / カソード  $40\%$  において電流-電圧 ( $I-V$ ) 測定を行い、最高出力で  $51[\text{mW}/\text{cm}^2]$  を示した。

実施例 16

15 (1) 多孔性フィルムの作成

実施例 1 の工程(1)と同様に多孔性ポリイミドフィルムを作成した。得られたフィルムの多孔部 1 においては、孔径  $d$  が  $50\text{ }\mu\text{m}$  の貫通した孔 3 が空いており、孔配列は実施例 1 と同様で、開孔率は約  $20\%$ 、隣り合った貫通孔の中心間隔  $L$  の相対標準偏差が  $0.17$  であった。

20 (2) 高分子電解質膜の作成

該工程(1)にて作成した多孔性フィルムを実施例 1 と同様にプロトン導電体である Nafion ポリマを充填した多孔性ポリイミドフィルムを用いた高分子電解質膜を作成した。膜圧は  $38\text{ }\mu\text{m}$  であった。

(3) 固体高分子型燃料電池の作成及びメタノール系評価

25 該工程(2)の高分子電解質膜を、実施例 1 と同様に作成したアノード電極とカソード電極で夾持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、実施例 1 と同様に MEA 評価を行い、最高出力で  $4.2[\text{mW}/\text{cm}^2]$  を示した。

(4) 固体高分子型燃料電池の作成及び水素系評価

該工程(2)の高分子電解質膜を、実施例 1 と同様に作成したカソード電極で両側

を挟持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、セパレータに挟み固体高分子型燃料電池セルを作成し、実施例 15 と同様に水素系の MEA 評価を行い、最高出力で 55[mW/cm<sup>2</sup>]を示した。

## 5 実施例 17

### (1)多孔性フィルムの作成

実施例 1 の工程(1)と同様に多孔性ポリイミドフィルムを作成した。得られたフィルムの多孔部 1 においては、孔径  $d$  が 20  $\mu\text{m}$  の貫通した孔 3 が空いており、孔配列は実施例 1 と同様で、開孔率は約 10%、膜厚は 10  $\mu\text{m}$ 、隣り合った貫通孔の中心間隔  $L$  の相対標準偏差が 0.17 であった。

### (2)高分子電解質膜の作成

該工程(1)にて作成した多孔性フィルムを実施例 1 と同様にプロトン導電体である Nafion ポリマを充填した多孔性ポリイミドフィルムを用いた高分子電解質膜を作成した。膜圧は 30  $\mu\text{m}$  であった。

## 15 (3)固体高分子型燃料電池の作成及びメタノール系評価

該工程(2)の高分子電解質膜を、実施例 1 と同様に作成したアノード電極とカソード電極で挟持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、実施例 1 と同様に MEA 評価を行った。

### (4)固体高分子型燃料電池の作成及び水素系評価

20 該工程(2)の高分子電解質膜を、実施例 1 と同様に作成したカソード電極で両側を挟持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、実施例 1 と同様に MEA 評価を行った。評価結果を表 6 に示す。

## 実施例 18

## 25 (1)高分子電解質膜の作成

実施例 17 と同様の多孔性フィルムをスルホン化ポリイミド(PI) (イオン交換当量: 1.7meq) 溶液に浸漬し、引き上げ、乾燥して高分子電解質膜を作成した。膜圧は 32  $\mu\text{m}$  であった。

### (3)固体高分子型燃料電池の作成及び評価

該工程(1)の高分子電解質膜を、実施例 1 と同様に作成したアノード電極とカソード電極で夾持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、実施例 1 と同様に MEA 評価を行った。評価結果を表 6 に示す。

## 5 実施例 19

### (1)高分子電解質膜の作成

実施例 17 と同様の多孔性ポリイミドフィルムをスルホン化ポリフェノキシフオスファゼン(PDPOP) (イオン交換当量: 1.0meq) 溶液に浸漬し、引き上げ、乾燥して高分子電解質膜を作成した。膜圧は 35  $\mu\text{m}$  であった。

## 10 (2)固体高分子型燃料電池の作成及び評価

該工程(1)の高分子電解質膜を、実施例 1 と同様に作成したアノード電極とカソード電極で夾持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、実施例 1 と同様に MEA 評価を行った。評価結果を表 6 に示す。

## 15 実施例 20

### (1)高分子電解質膜の作成

実施例 17 と同様の多孔性ポリイミドフィルムをスルホン化ポリフェニレンスルフィドスルホン(PPSS) (イオン交換当量: 2.0meq) 溶液に浸漬し、引き上げ、乾燥して高分子電解質膜を作成した。膜圧は 30  $\mu\text{m}$  であった。

## 20 (2)固体高分子型燃料電池の作成及び評価

該工程(1)の高分子電解質膜を、実施例 1 と同様に作成したアノード電極とカソード電極で夾持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、実施例 1 と同様に MEA 評価を行った。評価結果を表 6 に示す。

## 25 実施例 21

### (1)高分子電解質膜の作成

ナフィオン溶液に加水分解処理を施したフェノキシトリメトキシシランを固形分重量で当量を添加したポリマー溶液に、実施例 17 と同様の多孔性ポリイミドフィルムを浸漬し、引き上げ、乾燥して高分子電解質膜を作成した。膜圧は 39

μmであった。

## (2)固体高分子型燃料電池の作成及び評価

該工程(1)の高分子電解質膜を、実施例 1 と同様に作成したアノード電極とカソード電極で夾持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、実施例 1  
5 と同様に MEA 評価を行った。評価結果を表 6 に示す。

## 実施例 22

### (1)高分子電解質膜の作成

スルホン化ポリイミドとポリフェニレンスルフィドスルホンとを重量比で当量  
10 添加したポリマー溶液に、実施例 17 と同様の多孔性ポリイミドフィルムを浸漬し、引き上げ、乾燥して高分子電解質膜を作成した。膜圧は 34 μm であった。

### (2)固体高分子型燃料電池の作成及び評価

該工程(1)の高分子電解質膜を、実施例 1 と同様に作成したアノード電極とカソード電極で夾持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、実施例 1  
15 と同様に MEA 評価を行った。評価結果を表 6 に示す。

## 実施例 23

### (1)多孔性フィルムおよび Pd 被覆高分子電解質膜の作成

実施例 1 の工程(1)と同様に多孔性ポリイミドフィルムを作成した。得られたフ  
20 ィルムの多孔部 1 においては、孔径 d が 12 μm の貫通した孔 3 が空いており、孔配列は実施例 1 と同様で、開孔率は約 10%、隣り合った貫通孔の中心間隔 L の相対標準偏差が 0.18 であった。

### (2)高分子電解質膜の作成

該工程(1)にて作成した多孔性フィルムを実施例 1 と同様にプロトン導電体で  
25 ある Nafion ポリマを充填した多孔性ポリイミドフィルム高分子電解質膜を作成した。膜圧は 31 μm であった。このフィルムの片面にパラジウムをスパッタリングにより薄膜被覆した高分子電解質膜を作成した。

### (2)固体高分子型燃料電池の作成及び評価

該工程(1)の高分子電解質膜を、実施例 5 にて作成したアノード電極とカソード

電極で夾持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、実施例 1 と同様に MEA を行った。評価結果を表 7 に示す。

#### 実施例 24

##### 5 (1)多孔性フィルムおよび Pd サンドイッチ高分子電解質膜の作成

実施例 23 と同様に多孔性ポリイミドフィルムを作成し、Nafion ポリマを充填したフィルムを 2 枚作製した。膜圧は  $34\mu\text{m}$  であった。そのフィルムで白金付きパラジウム箔(市販の厚さ  $25\mu\text{m}$  のパラジウム箔に白金を電着したもの)の両側を挟んで高分子電解質膜を作成した。

##### 10 (2)固体高分子型燃料電池の作成及び評価

該工程(1)の高分子電解質膜を、実施例 5 にて作成したアノード電極とカソード電極で夾持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、実施例 1 と同様に MEA を行った。評価結果を表 7 に示す。

#### 15 実施例 25

##### (1)多孔性フィルムの作成

シリコンウエハ上にポジ型感光性ポリイミドをスピンコート法にて塗工、 $110^{\circ}\text{C}$ にてプリベークした。これに、実施例 1 と反転模様のフォトマスクをかけて露光し、現像、水洗後、 $350^{\circ}\text{C}$ にてフルベークを行った。これをフッ酸溶液に浸漬してシリコンウエハから剥がして多孔性ポリイミドフィルムを得た。得られたフィルムの外形寸法は  $8\text{cm}\times 8\text{cm}$  角、厚さが  $8\mu\text{m}$  で、中央の外形寸法が  $2.2\text{cm}\times 2.2\text{cm}$  角は多孔部 1 であり、多孔部 1 の周囲は孔の空いていない非多孔部 2 を有するフィルムである。多孔部においては孔径  $d$  が約  $20\mu\text{m}$  の貫通した孔 3 が空いており、孔配列は実施例 1 と同様で、開孔率は約 30%、隣り合った貫通孔の中心間隔  $L$  の相対標準偏差が 0.17 であった。

##### (2)高分子電解質膜の作成

該工程(1)にて作成した多孔性フィルムを Nafion 溶液に浸漬、乾燥し、プロトン導電体である Nafion ポリマが充填された多孔性ポリイミドフィルムからなる高分子電解質膜を作成した。膜圧は  $32\mu\text{m}$  であった。

### (3)固体高分子型燃料電池の作成及びメタノール系評価

該工程(2)の高分子電解質膜を、実施例 5 と同様に作成したアノード電極とカソード電極で夾持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、実施例 1 と同様に MEA 評価を行い、最高出力で  $3.1[\text{mW}/\text{cm}^2]$ を示した。

5

#### 実施例 26

##### (1)多孔性フィルムの作成

シリコンウエハ上に非感光性ポリイミドをスピンコート法にて塗工、 $110^\circ\text{C}$ にてプリベークした。これに、フォトレジストを塗工した後、図 7 に示す孔配列で作製したフォトマスクをかけて露光し、現像後、アルカリ処理によりポリイミドに貫通孔を開けた後、 $350^\circ\text{C}$ にてフルベークを行った。これをフッ酸溶液に浸漬してシリコンウエハから剥がして多孔性ポリイミドフィルムを得た。得られたフィルムの外形寸法は  $8\text{cm} \times 8\text{cm}$  角、厚さが  $10\mu\text{m}$  で、中央の外形寸法が  $2.2\text{cm} \times 2.2\text{cm}$  角は多孔部 1 であり、多孔部 1 の周囲は孔の空いていない非多孔部 2 を有するフィルムである。多孔部 1 においては孔径  $d$  が約  $16\mu\text{m}$  の貫通した孔 3 が空いており、開孔率は約 10%、隣り合った貫通孔の中心間隔  $L$  の相対標準偏差が  $4.5 \times 10^{-3}$  であった。

10

15

##### (2)高分子電解質膜の作成

該工程(1)にて作成した多孔性フィルムを Nafion 溶液に浸漬、乾燥し、プロトン導電体である Nafion ポリマが充填された多孔性ポリイミドフィルムからなる高分子電解質膜を作成した。膜圧は  $38\mu\text{m}$  であった。

20

##### (3)固体高分子型燃料電池の作成及びメタノール系評価

該工程(2)の高分子電解質膜を、実施例 5 と同様に作成したアノード電極とカソード電極で夾持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、実施例 1 と同様に MEA 評価を行い、最高出力で  $3.9[\text{mW}/\text{cm}^2]$ を示した。

25

#### 実施例 27

##### (1)多孔性フィルムの作成

シリコンウエハ上に感光性のアクリルキ含有シリコーンをスピンコート法にて



塗工、80℃にてプリベークした。これに、フォトマスクをかけて露光し、現像、水洗後、150℃にてフルベークを行った。これをフッ酸溶液に浸漬してシリコンウエハから剥がして多孔性シリコーンフィルムを得た。得られたフィルムは図 1 の通りであり、多孔性シリコーンフィルムの外形寸法が 8cm×8cm 角、厚さが 5 μm で、中央の多孔部 1 は外形寸法が 2.2cm×2.2cm 角であり、多孔部 1 の周囲は非多孔部 2 である。得られたフィルムの多孔部 1 においては、孔径 d が 30 μm の貫通した孔 3 が空いており、孔配列は実施例 1 と同様で、開孔率は約 10%、隣り合った貫通孔の中心間隔 L の相対標準偏差が 0.18 であった。

#### (2)高分子電解質膜の作成

10 該工程(1)にて作成した多孔性フィルムを Nafion 溶液に浸漬、乾燥し、プロトン導電体である Nafion ポリマが充填された多孔性ポリイミドフィルムからなる高分子電解質膜を作成した。膜圧は 30 μm であった。

#### (3)固体高分子型燃料電池の作成及びメタノール系評価

15 該工程(2)の高分子電解質膜を、実施例 5 と同様に作成したアノード電極とカソード電極で夾持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、実施例 1 と同様に MEA 評価を行い、最高出力で 3.5[mW/cm<sup>2</sup>]を示した。

### 実施例 28

#### (1)多孔性フィルムの作成

20 市販の膜厚 10 μm のポリイミド“カプトンフィルム”にニードルパンチ法で貫通孔を作製し、多孔性シリコーンフィルムを得た。得られたフィルムは図 1 の通りであり、多孔性シリコーンフィルムの外形寸法が 8cm×8cm 角、厚さが 10 μm で、中央の多孔部 1 は外形寸法が 2.2cm×2.2cm 角であり、多孔部 1 の周囲は非多孔部 2 である。得られたフィルムの多孔部 1 においては、孔径 d が 20 μm の貫通した孔 3 が空いており、孔配列は実施例 1 と同様で、開孔率は約 10%、隣り合った貫通孔の中心間隔 L の相対標準偏差が 0.20 であった。

#### (2)高分子電解質膜の作成

該工程(1)にて作成した多孔性フィルムを Nafion 溶液に浸漬、乾燥し、プロトン導電体である Nafion ポリマが充填された多孔性ポリイミドフィルムからなる

高分子電解質膜を作成した。膜圧は  $34\mu\text{m}$  であった。

### (3)固体高分子型燃料電池の作成及びメタノール系評価

該工程(2)の高分子電解質膜を、実施例 5 と同様に作成したアノード電極とカソード電極で夾持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、実施例 1  
5 と同様に MEA 評価を行い、最高出力で  $3.0[\text{mW}/\text{cm}^2]$  を示した。

## 実施例 29

### (1)多孔性フィルムの作成

市販の膜厚  $10\mu\text{m}$  のポリイミド“カプトンフィルム”にレーザー照射法で貫通  
10 孔を作製し、多孔性シリコンフィルムを得た。得られたフィルムは図 1 の通り  
であり、多孔性シリコンフィルムの外形寸法が  $8\text{cm} \times 8\text{cm}$  角、厚さが  $10\mu\text{m}$   
で、中央の多孔部 1 は外形寸法が  $2.2\text{cm} \times 2.2\text{cm}$  角であり、多孔部 1 の周囲は非  
多孔部 2 である。得られたフィルムの多孔部 1 においては、孔径  $d$  が  $20\mu\text{m}$  の  
貫通した孔 3 が空いており、孔配列は実施例 1 と同様に、開孔率は約 10%、隣り  
15 合った貫通孔の中心間隔  $L$  の相対標準偏差が 0.18 であった。

### (2)高分子電解質膜の作成

該工程(1)にて作成した多孔性フィルムを Nafion 溶液に浸漬、乾燥し、プロトン  
導電体である Nafion ポリマが充填された多孔性ポリイミドフィルムからなる  
高分子電解質膜を作成した。膜圧は  $31\mu\text{m}$  であった。

### 20 (3)固体高分子型燃料電池の作成及びメタノール系評価

該工程(2)の高分子電解質膜を、実施例 5 と同様に作成したアノード電極とカソ  
ード電極で夾持し加熱プレスすることで膜-電極複合体(MEA)を作成し、実施例 1  
と同様に MEA 評価を行い、最高出力で  $3.3[\text{mW}/\text{cm}^2]$  を示した。

## 25 発明の効果

本発明は、多孔性フィルムの貫通孔の空隙中に、プロトン伝導体を充填した高  
分子電解質膜において、該多孔性フィルム中の貫通した多孔が整然と配列されて  
いることを特徴とする高分子電解質膜であることにより、小型、高性能で低コス  
トの高分子電解質膜が得られ、かつメタノールを燃料とするダイレクトメタノー

ル燃料電池（DMFC）におけるメタノール透過を抑制し電池性能向上を図ることができる。

- また、単一の高分子電解質膜に、一組みの対向する電極からなるセルを複数個配置した構造、いわゆる side-by-side 構造を有する燃料電池において、高分子電
- 5 解質膜がフォトリソグラフィ法により作成されたことを特徴とする固体高分子型燃料電池であることにより、小型、高性能、低コストのダイレクトメタノール型燃料電池を得ることが可能となる。

表 1

	多孔性フィルム				メタノール クロスオーバー ( $\mu$ mol/cm <sup>2</sup> /min)	MEA 性能		備考
	相対標準偏差 (LVar/LAve)	作成方法	孔径 ( $\mu$ m)	開孔率 (%)		MeOH 系 最高出力 (mW/cm <sup>2</sup> )		
実施例 1	0.17	フォトリソグラフィ	12	11	0.81	4.5		非多孔部を作製するため生産性低下。 孔の重なりで孔径が増大しポリマの 充填不良発生。
実施例 2	$3.1 \times 10^{-3}$	フォトリソグラフィ	12	11	0.79	4.4		
比較例 1	0.45	イオン照射- 化学エッチング	12	11	1.1	2.1		

表 2

	多孔性フィルム					膜の状態	メタノール クロスオーバー ( $\mu\text{mol}/\text{cm}^2/\text{min}$ )
	相対標準偏差 (LVar/LAve)	作成方法	孔径( $\mu\text{m}$ )	開孔率(%)			
実施例 3	0.16	フォトリソグラフィ	20	30		良好	1.8
実施例 4	0.18	フォトリソグラフィ	10	50		良好	3.2
比較例 2	0.45	イオン照射-化学エッチング	20	30		脆くなり、裂けた。	測定不能
比較例 3	0.67	イオン照射-化学エッチング	10	50		脆くなり、裂けた。	測定不能

表 3

	多孔性フィルム				MEA 性能 MeOH 系 最高出力 (mW/cm <sup>2</sup> )	備考
	相対標準偏差 (LVar/LAve)	多孔部の個数	作成方法	孔径(μm)	開孔率(%)	
実施例 5	0.17	2 個	フォトリソグラフィ	12	11	非多孔部、膜貫通部作製のため生産性低下。 孔の重なりで孔径が増大しポリマの充填不良発生。
比較例 4	0.45	—	イオン照射- 化学エッチング	12	11	
比較例 5	—	—	—	—	—	

表 4

	多孔性フィルム				MEA 性能 MeOH 系 最高出力 (mW/cm <sup>2</sup> )	備考
	相対標準偏差 (LVar/LAve)	多孔部の個数	作成方法	孔径(μm)	開孔率(%)	
実施例 6	0.17	2 個	フォトリソグラフィ	12	11	非多孔部、膜貫通部作製のため生産性低下。 孔の重なりで孔径が増大しポリマの充填不良発生。
比較例 6	0.45	—	イオン照射- 化学エッチング	12	11	

表 5

	多孔性フィルム			MEA 性能
	相対標準偏差 (LVar/LAve)	孔径(μm)	開孔率(%)	MeOH 系 最高出力 (mW/cm <sup>2</sup> )
実施例 7	0.16	3	40	5.80
実施例 8	0.18	18	10	3.50
実施例 9	0.20	50	5	2.70
実施例 10	0.17	12	55	6.20
実施例 11	0.16	30	20	4.80
実施例 12	0.18	80	10	2.90
実施例 13	0.21	5, 20, 50	10	3.1
実施例 14	0.19	0.1	10	3.6

表 6

	多孔性フィルム 相対標準偏差 (LVar/LAve)	プロトン伝導ポリマ	MEA 性能
			MeOH 系 最高出力 (mW/cm <sup>2</sup> )
実施例 17	0.17	Nafion	2.8
実施例 18	0.17	スルホン化 PI	2.7
実施例 19	0.17	スルホン化 PDPOP	2.9
実施例 20	0.17	スルホン化 PPSS	2.6
実施例 21	0.17	Nafion+シラン化合物	3.9
実施例 22	0.17	スルホン化 PI+PPSS	2.4

表 7

	多孔性フィルム			高分子電解質膜	MEA 性能
	相対標準偏差 (LVar/LAve)	孔径 (μm)	開孔率 (%)		MeOH 系 最高出力 (mW/cm <sup>2</sup> )
実施例 23	0.18	12	10	ハロゲン化ハロゲン処理	2.30
実施例 24	0.18	12	10	ハロゲン化箔使用	2.20

## 請求の範囲

1. 厚み方向に複数個の貫通孔が設けられている高分子フィルムの該貫通孔に、  
プロトン伝導体を充填した高分子電解質膜において、隣り合った貫通孔の中  
5 心間隔  $L$  の平均値を  $LAve$  とその標準偏差を  $LVar$  とし、相対標準偏差 ( $LVar/LAve$ ) が 0.3 以下であることを特徴とする高分子固体電解質膜。
2. 該  $LAve/LVar$  が 0.1 以下である請求項 1 記載の高分子固体電解質膜。
- 10 3. 該貫通孔の孔径が、 $0.1 \sim 100 \mu m$  である請求項 1 記載の高分子電解質膜。
4. 該高分子フィルムの開孔率が、 $5 \sim 60\%$  である請求項 1 記載の高分子電解質膜。
5. 該高分子フィルムに、該貫通孔が存在する多孔部の回りに、該貫通孔が存在  
15 しない非多孔部を有する請求項 1 記載の高分子電解質膜。
6. 該貫通孔が、フォトリソグラフィー法で作成されたものである請求項 1 記載  
の高分子電解質膜。
- 20 7. 該高分子フィルムが、ポリイミドである請求項 1 記載の高分子電解質膜。
8. 該貫通孔の孔径が、表面と裏面とにおいて異なる請求項 1 記載の高分子電解  
質膜。
- 25 9. 高分子フィルムに、フォトリソグラフィー法で厚み方向に複数個の貫通孔を  
設け、次いで該貫通孔にプロトン伝導体を充填することを特徴とする高分子  
電解質膜の製造方法。
10. 請求項 1 記載の高分子電解質膜を用いた固体高分子型燃料電池。

11. 固体高分子型燃料電池が、単一の該高分子電解質膜の平面方向に、一組の対向する電極からなるセルを2個以上配置した構造（side-by-side 構造）を有する請求項 10 記載の固体高分子型燃料電池。

5

12. 燃料に液体燃料を用いた請求項 10 記載の固体高分子型燃料電池。

13. 該液体燃料が、メタノールである請求項 12 記載の固体高分子型燃料電池。



図 1

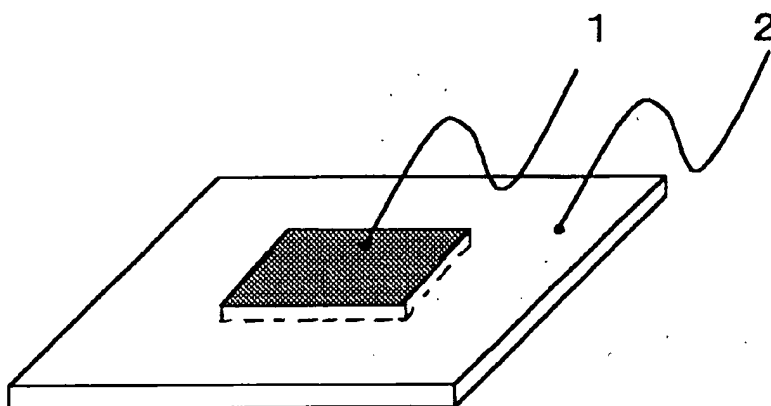


図 2

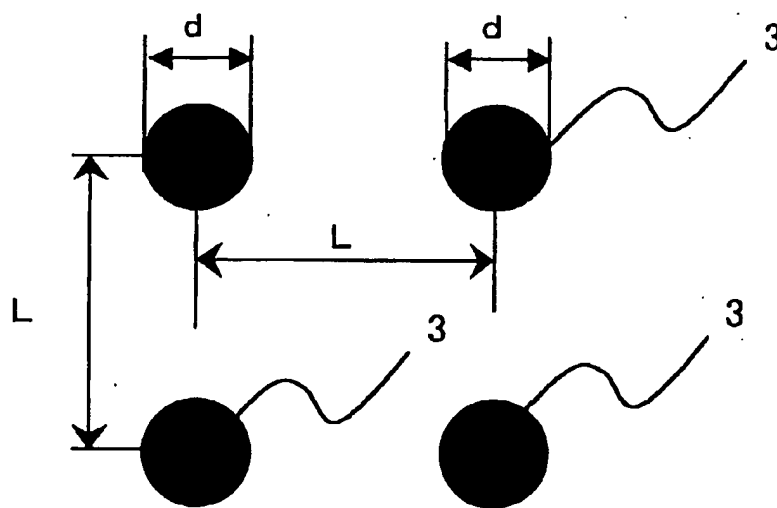


図 3

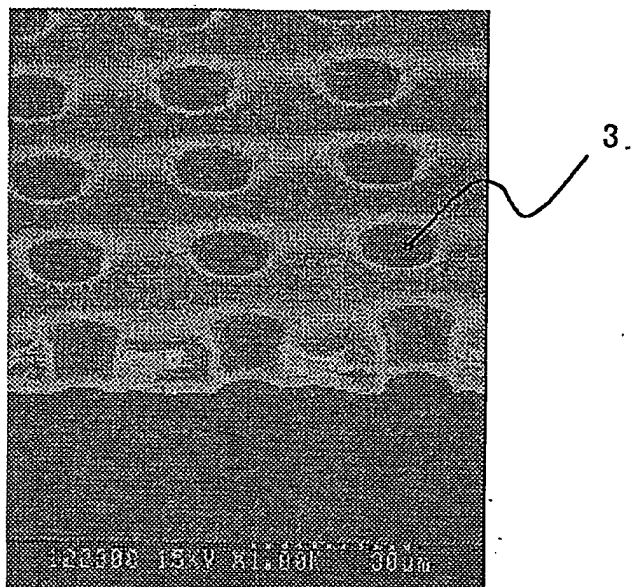


図 4

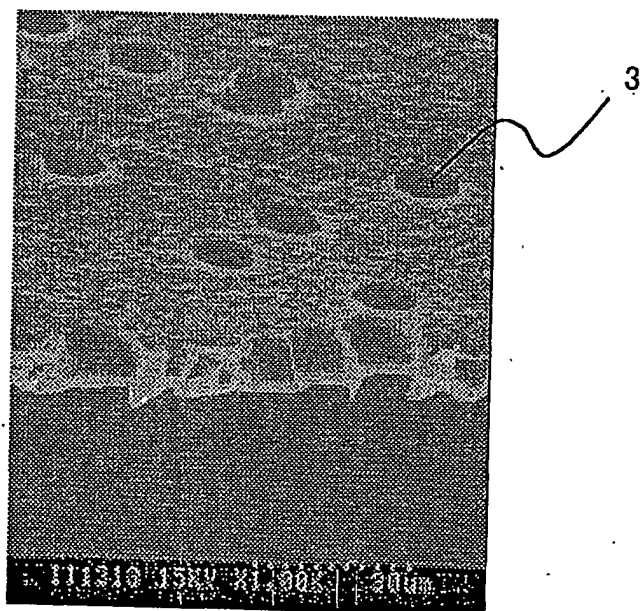


図 5

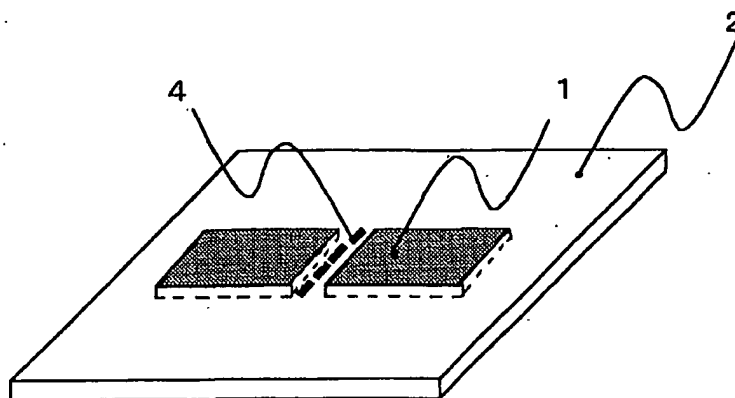
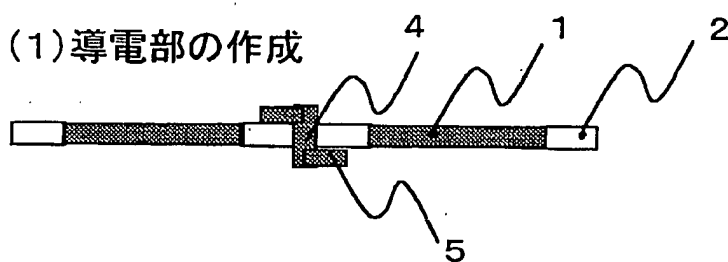


図 6

(1) 導電部の作成



(2) プロトン伝導体を充填



(3) 電極を形成

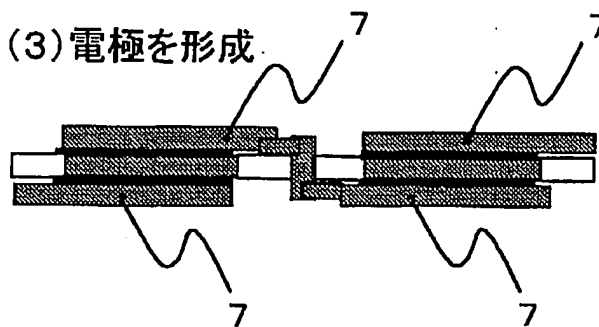
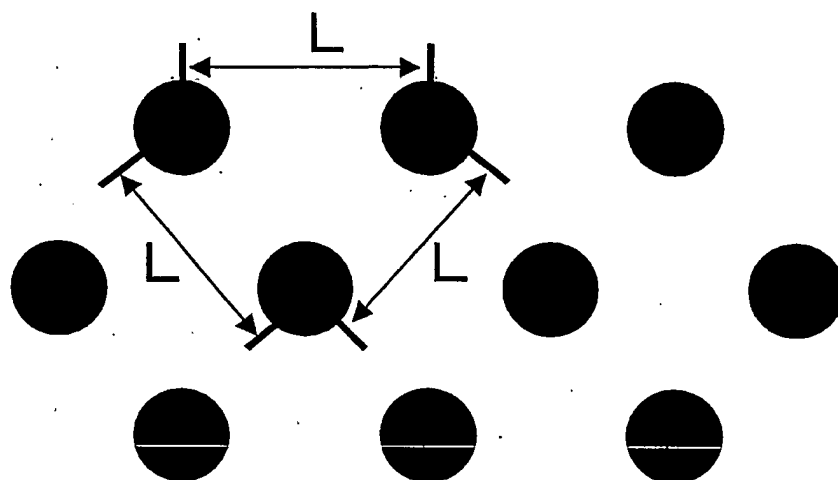


図 7



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00475

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M8/10, H01B1/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95/32236 A1 (Dais Corp.), 30 November, 1995 (30.11.95), & JP 10-503788 A & US 5468574 A	1-8, 10-13
A	WO 99/10165 A1 (Fos-Ter-Miller, Inc.), 04 March, 1999 (04.03.99), & JP 2001-514431 A	1-8, 10-13
A	JP 11-310649 A (Tokuyama Corp.), 09 November, 1999 (09.11.99), (Family: none)	1-8, 10-13
A	JP 2-81047 A (Ricoh Co., Ltd.), 22 March, 1990 (22.03.90), (Family: none)	6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 April, 2002 (22.04.02)

Date of mailing of the international search report  
14 May, 2002 (14.05.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00475

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-50106 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 21 February, 1995 (21.02.95), (Family: none)	6
P,A	JP 2001-216837 A (Toyota Motor Corp.), 10 August, 2001 (10.08.01), (Family: none)	1-8, 10-13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00475

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A group of inventions according to claims comply with the requirement of unity of invention only when there is a technical relationship among those inventions involving one or more of special technical features for linking them so as to form a single general inventive concept. As is described in "extra sheet", the claims of the present international application have been found to describe two groups of inventions classified into a group of claims 1 to 8 and 10 to 13 and a group of claim 9.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-8, 10-13

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00475

## Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

The present international application describes the inventions of claims 1 to 13. A group of inventions according to claims comply with the requirement of unity of invention only when there is a technical relationship among those inventions involving one or more of special technical features for linking them so as to form a single general inventive concept. A group of inventions according to claims 1 to 13 of the international application have found to be linked with one another only in the matter "polymer electrolyte film which comprises a polymer film having a plurality of through-holes provided in the thickness direction and a proton conductor filling the through-holes".

However, it is clear also from descriptions appearing in "the prior art" of the present application that the above matter is a known technical matter and thus may not be a special technical feature. Accordingly, there is no special technical features for linking them so as to form a single general inventive concept among a group of inventions according to claims 1 to 13 of the present application.

It is clear that a group of inventions according to claims 1 to 13 of the present application do not comply with the requirement of unity of invention.

The number of the inventions described in the claims of the present invention, that is, the number of groups of inventions so linked as to form a single general inventive concept is as follows.

From the consideration based on the specific embodiments of the inventions described in the independent claims, the claims of the present international application describe two groups of inventions classified into a group of claims 1 to 8 and 10 to 13 and a group of claim 9. No other matters which link the plurality of inventions according to the claims can be found.

Therefore, the claims of the present international application describes two inventions.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M 8/02, H01M 8/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M 8/02, H01M 8/10, H01B 1/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 95/32236 A1 (DAIS CORPORATION) 1995. 11. 30 & JP 10-503788 A & US 5468574 A	1~8, 10~13
A	WO 99/10165 A1 (FOS-TER-MILLER, INC.) 1999. 03. 04 & JP 2001-514431 A	1~8, 10~13
A	JP 11-310649 A (株式会社トクヤマ) 1999. 11. 09 (ファミリーなし)	1~8, 10~13
A	JP 2-81047 A (株式会社リコー) 1990. 03. 22 (ファミリーなし)	6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 04. 02

国際調査報告の発送日

14. 05. 02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 進



4 X

8 4 1 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 7-50106 A(大阪瓦斯株式会社)1995. 02. 21(ファミリーなし)	6
P, A	JP 2001-216837 A(トヨタ自動車株式会社)2001. 08. 10(ファミリーなし)	1～8, 10～13

## 第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、(特別ページ)に記載したように、この国際出願の請求の範囲には、1～8、10～13と9との2つに区分される発明が記載されていると認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲 1～8, 10～13

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

この国際出願には請求の範囲 1～13 の発明が記載されているところ、請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要である。そして、この国際出願の請求の範囲 1～13 の一群の発明は、「厚み方向に複数の貫通孔が設けられている高分子フィルムに、プロトン伝導体を充填した高分子電解質膜」という事項でのみ連関していると認める。

しかしながら、この事項は周知の技術事項であり、特別な技術的特徴とはなり得ないことは、本願明細書の「従来技術」の項の記載からしても明らかである。そうすると、請求の範囲 1～13 に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存しないこととなる。

よって、請求の範囲 1～13 に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

次に、この国際出願の請求の範囲に記載されている、一般的発明概念を形成するように連関している発明の群の数、すなわち、発明の数につき検討する。

独立請求の範囲に記載されている発明の特定の態様からすると、この国際出願の請求の範囲には、1～8, 10～13 と 9 との 2 つに区分される発明が記載されていると認める。また、他に請求の範囲に記載されている複数の発明を連関させている事項は見出し得ない。

そうすると、この国際出願の請求の範囲には、2 個の発明が記載されていると認める。